

UNTERSUCHUNG DER VISKOSEN
MAGNETISIERUNG VON SYNTHETISCHEN,
REINEN UND ALUMINIUM-, MAGNESIUM-DOTIERTEN
TITANOMAGNETITEN, UND VON
OZEANBASALTEN

Inaugural- Dissertation zur Er-
langung des Doktorgrades der
Fakultät für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

angefertigt von

Hans Sporer

6. August 1985

1. Berichterstatter: Prof. Dr. N. Petersen
 2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Soffel
 3. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Stierstadt
- Tag der mündlichen Prüfung: 29. Januar 1986

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Magnetische Nachwirkung	10
2.1. Definitionen und Grundversuch	10
2.2. Gitterfehler als Ursache der Nachwirkung	12
2.3. Theorie der Nachwirkungserscheinungen bei Ferro- magnetika	13
2.4. Physikalische Modelle zur thermischen Nachwirkung	17
2.5. Die Diffusionsnachwirkung	19
2.6. Methoden zur Untersuchung der Nachwirkung	21
2.6.1. Thermische Nachwirkung	21
2.6.2. Diffusionsnachwirkung	24
2.7. Untersuchung der viskosen Magnetisierung der Ge- steine	28
3. Titanomagnetite und Titanomaghemite	33
4. Herstellung und Eigenschaften der synthetischen Proben	35
5. Meßaufbau	38
5.1. Durchführung des Schaltexperiments	38
5.2. Heizsystem	41

	Seite
6. Ausgangszustand der Proben	44
6.1. Vorbehandlung der Proben	44
6.2. Entmagnetisierungsverfahren	45
6.2.1. Wechselfeld-Entmagnetisierung	45
6.2.2. Thermische Entmagnetisierung	47
7. Messungen der Nachwirkung an synthetischen Titanomagnetiten	49
7.1. Übersicht	49
7.1.1. Zusammenstellung der Desakkomodationsmessungen der reversiblen Suszeptibilität im System $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$	50
7.2. Abhängigkeit der viskosen Magnetisierung vom Dispersionsgrad	54
7.3. Viskositätsmessungen an reinen Titanomagnetiten	56
7.3.1. Ein Beispiel für den zeitlichen Verlauf der Magnetisierung	57
7.3.2. Messung der irreversiblen Suszeptibilität	58
7.3.3. Temperaturabhängigkeit der Nachwirkungskonstanten S_v	63
7.4. Messungen an Al-Mg-dotierten Titanomagnetiten	70
7.4.1. Ergebnisse der Schaltversuche	70
7.4.2. Bestimmung der Nachwirkungskonstanten S_v	77
7.4.3. Untersuchung der Zeitabhängigkeit der VIM	81

	Seite
8. Viskose Magnetisierung der DSDP-Basalte	92
8.1. Übersicht	92
8.2. Beschreibung der Proben	95
8.3. Durchführung der Messungen und Ergebnisse	100
8.3.1. Wird der Verlauf der VIM, VRM durch Diffusionsprozesse beeinflusst?	117
8.3.2. Messungen von $S_a(T)$, $S_d(T)$ an den extrahierten Proben	118
8.4. Messungen der magnetischen Viskosität unter hydrostatischem Druck	122
8.5. Messung der irreversiblen Suszeptibilität	130
8.6. Folgerungen über das Langzeitverhalten der viskosen Magnetisierung	132
8.7. Vergleich zwischen der viskosen und der remanenten Magnetisierung	138
8.8. Zusammenstellung der Messungen und Ergebnisse für die DSDP-Proben	142
9. Zusammenfassung	145
Literaturverzeichnis	149
Zusammenstellung mehrfach verwendeter Abkürzungen	161
Danksagung	164
Lebenslauf	165



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554822_0008

1. Einleitung

Im Gesteins- und Paläomagnetismus wurden Methoden entwickelt, um die Magnetisierung der Gesteine als Speichermedium geologischer Vorgänge im weitesten Sinne zu nutzen. Die Eingabevariable dieser gespeicherten Information bildet der Vektor des Erdmagnetfeldes. Der vorrangige Untersuchungsgegenstand ist die Richtung des Erdmagnetfeldes (Paläofeld) zur Zeit des Erwerbs einer charakteristischen remanenten Magnetisierung CARM. Der Rekonstruktion der Intensität des Paläofeldes stehen im allgemeinen noch erhebliche Schwierigkeiten entgegen (Vgl. Markert & Heller, 1972; Dodson & McClelland-Brown, 1980).

Die natürliche remanente Magnetisierung NRM besteht nur zum Teil aus der ursprünglichen Remanenz CARM, die mit zunehmendem Alter der Remanenz CARM im Betrag abnimmt. Die charakteristische Remanenz CARM wird von sekundären Remanenzen teilweise überprägt und verdeckt. In der Reihe der sekundären Magnetisierungskomponenten nimmt die viskose Magnetisierung eine besondere Stellung ein.

Unter einer viskosen Magnetisierung versteht man im Gesteins- und Paläomagnetismus eine Magnetisierungskomponente, die nach einer Änderung des äußeren Feldes in Betrag oder Richtung erst im Lauf der Zeit in der ferro(i)-magnetischen Probe aufgebaut wird. Dies äußert sich z.B. in einer allmählichen Zunahme oder Abnahme der Magnetisierung der Probe in Richtung des als konstant betrachteten äußeren Feldes. Ein bestimmter Teil des magnetischen Moments der Probe stellt sich mit einer gewissen Trägheit und Verzögerung auf das veränderte äußere Magnetfeld ein.

An dieser Stelle soll an den folgenden zwei Beispielen die Bedeutung der viskosen Magnetisierung bei paläomagnetischen Untersuchungen demonstriert werden. Dazu ist die genannte vorläufige Definition der viskosen Magnetisierung ausreichend.

Im ersten Fall (Abb. 1.1.) werde eine Probe aus einer größeren Gesteinseinheit betrachtet. Zum Zeitpunkt des Erwerbs der ursprünglichen Magnetisierung (Abb. 1.1.a.) ist die remanente Magnetisierung CARM parallel zum Erdmagnetfeld (Paläofeld). In der Folgezeit finde durch Faltung oder Rotation der Gesteinseinheit eine Drehung der Probe relativ zur Ausgangsposition statt (Abb. 1.1.b.). Zusätzlich sei noch angenommen, daß das heutige Erdmagnetfeld dem Paläofeld entgegengerichtet sei. Zur ursprünglichen Remanenz addiert sich eine viskose Magnetisierungskomponente in Richtung des jeweils herrschenden Erdmagnetfeldes. Der Betrag dieser Komponente wächst mit zunehmender Dauer nach der Umpolung des Erdmagnetfeldes.

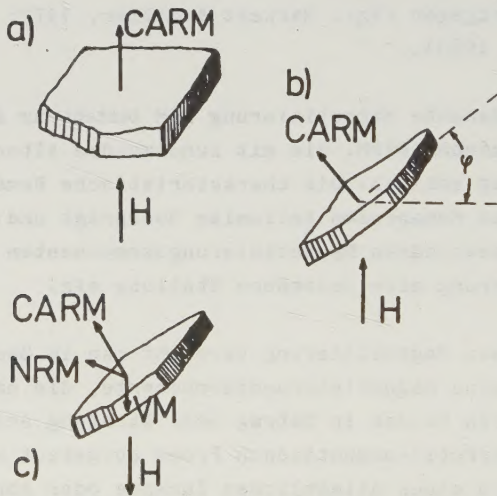


Abb. 1.1. Beispiel für die Überlagerung einer charakteristischen remanenten Magnetisierung CARM und einer viskosen Magnetisierung VM.

- Beim Erwerb der CARM ist diese parallel zum Paläofeld;
- Die betrachtete Probe wird durch geologische Vorgänge (Faltung, etc.) um den Winkel ψ gegen die Ausgangslage gedreht.
- In Richtung des aktuellen Erdmagnetfeldes baut sich im Lauf der Zeit eine viskose Magnetisierung VM auf. Bezogen auf das probeneigene Koordinatensystem ändert sich die Richtung der Gesamtmagnetisierung - hier als natürliche remanente Magnetisierung NRM bezeichnet - aufgrund der allmählichen Zunahme der viskosen Magnetisierung VM.

Die Summe beider Komponenten, also die sogenannte natürliche rema-

nente Magnetisierung NRM, ist von der ursprünglichen CARM mehr oder weniger stark verschieden, je nach Betrag und Richtung der viskosen Magnetisierung. Für die praktische Nutzung bedeutet dies: Dient die Messung der NRM zur Bestimmung des Drehwinkels der tektonischen Einheit nach dem Erwerb der CARM, dann resultiert daraus ein systematischer Fehler.

Im allgemeinen nimmt die Amplitude der CARM während der Zunahme der viskosen Magnetisierung VM ab, sodaß sich insgesamt die Abweichung zwischen gemessenem Drehwinkel und wahren Winkel φ noch zusätzlich erhöht.

Das zweite Beispiel behandelt den äquivalenten Fall für die Magnetisierung der ozeanischen Kruste (Abb. 1.2.). Die Hypothese des Sea-floor-spreading liefert eine Deutung für das Streifenmuster der Magnetfeldanomalien: Demnach beruht der magnetische Kontrast in der marinen Kruste auf der Differenz der thermoremanenten Magnetisierung TRM der Ozean-Basalte. Benachbarte, unterschiedlich (normal oder invers) magnetische Blöcke, die ihre jeweilige Thermoremanenz TRM in aufeinander folgenden Polaritätsepochen des Erdmagnetfeldes erworben haben, sind die Quellen für das über den Ozeanen beobachtete Streifenmuster der Anomalien des Erdmagnetfeldes. Durch die stetige Neubildung der Kruste am aktiven Rücken wird die zeitliche Polaritätsfolge des Erdmagnetfeldes in eine laterale Sequenz der remanenten Magnetisierung entsprechender Krustenabschnitte transformiert.

Im heutigen Erdmagnetfeld addiert sich zur vorhandenen TRM eine viskose Magnetisierungskomponente, die in den normal magnetisierten Blöcken parallel und in den invers magnetisierten Blöcken antiparallel zur jeweiligen ursprünglichen TRM gerichtet ist. Der magnetische Kontrast ändert sich, wenn dabei ein differenziertes Verhalten der viskosen Magnetisierung vorliegt: Es wäre z.B. denkbar, daß mit dem Alter der Kruste die Zuwachsrates der viskosen Magnetisierung variiert.

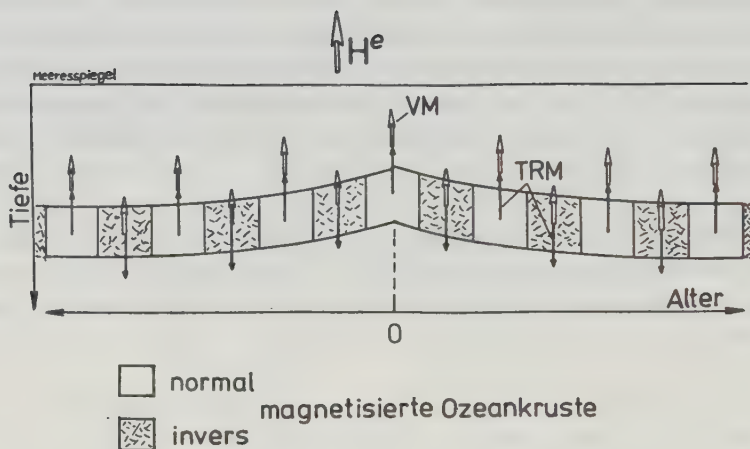


Abb. 1.2. Magnetisierungsverteilung der Ozeankruste in der Ebene senkrecht zum mittellozeanischen Rücken. Das Streifenmuster der Magnetfeldanomalien, gemessen über den Ozeanen, beruht auf den Unterschieden der Thermoremanenz TRM in bestimmten Krustenabschnitten. Diese, bezüglich des heutigen Erdmagnetfeldes H^e normal oder invers magnetisierten Krustenblöcke ordnen sich nahezu spiegelsymmetrisch um den mittellozeanischen Rücken an. Nach der Umpolung des Erdmagnetfeldes vor 700 000 Jahren addiert sich in den normal magnetisierten Blöcken zur vorhandenen TRM eine viskose Magnetisierung VM. Dagegen wird in den invers magnetisierten Blöcken von der jeweiligen Magnetisierung TRM die viskose Magnetisierung VM subtrahiert. Der magnetische Kontrast, darunter versteht man den Unterschied $TRM \pm VM$ benachbarter Blöcke, wird moduliert, wenn eine laterale Inhomogenität der viskosen Magnetisierung VM existiert.

Ist dagegen die Zunahme der viskosen Magnetisierung in allen Krustenbereichen synchron, dann bleibt der magnetische Kontrast der TRM erhalten, während sich nur das Bezugsniveau verschiebt.

In beiden Beispielen wurde die charakteristische Remanenz als konstant, d.h. als zeitlich vollkommen stabil, betrachtet. Dies ist jedoch allgemein nicht der Fall. Ändern sich die äußeren Feldbedingungen, dann klappt auch eine Fraktion von sogenannten "remanenten" magnetischen Momenten in Richtung des aktuellen Feldes um, wenn dieses vom Paläofeld verschieden ist. Es ist nur eine Frage

der Zeitspanne, wie groß dieser Anteil an der gesamten remanenten Magnetisierung ist. Man kann die resultierende Abnahme der ursprünglichen Remanenz auch als magnetische Viskosität der Anfangsmagnetisierung auffassen. Eine Trennung zwischen viskoser und remanenter Magnetisierung, wie dies in obigen Beispielen durchgeführt wurde, ist notwendigerweise nicht ganz korrekt. Die verwendete und im Paläomagnetismus übliche Terminologie ist diesbezüglich unscharf. Die viskose und die sogenannte remanente Magnetisierung unterscheidet allein der angelegte Zeitmaßstab, in dem eine registrierbare Magnetisierungsänderung stattfindet. Hier soll folgende Unterscheidung getroffen werden:

Im oben genannten zweiten Beispiel sollen, als viskose Magnetisierung im engeren Sinn, die retardierten Magnetisierungsänderungen seit der letzten Umpolung des Erdmagnetfeldes vor 700 000 Jahren betrachtet werden. Gegenüber diesem Zeitraum kann die charakteristische Remanenz in vielen Fällen als konstant betrachtet werden.

Aus den angeführten Beispielen ergeben sich folgende Fragen:

- a. Wie stark kann eine viskose Magnetisierung eines Gesteins im Lauf geologischer Zeiträume anwachsen?
- b. Gibt es eine Möglichkeit, durch Laborexperimente das viskose Verhalten zu simulieren und kann damit von der Dauer der Versuche auf geologische Zeiten extrapoliert werden?
- c. Läßt sich eine viskose Magnetisierung durch eine spezielle Behandlung im Labor wieder entfernen?

Im Hauptteil der Arbeit wird gezeigt, daß durch sogenannte Schaltversuche Rückschlüsse auf die Viskosität der Gesteinsmagnetisierung möglich sind. Bei diesen Versuchen wird eine Gesteinsprobe einer sprunghaften Feldänderung (Zugfeld) ausgesetzt und die retardierten Magnetisierungsänderungen aufgezeichnet. Dabei wurde häufig die Beobachtung gemacht, daß die resultierenden Magnetisierungsänderungen im logarithmischen Zeitmaßstab, zumindest abschnittsweise, ein lineares Anwachsen während der Versuchsdauer aufzeigen.

Jedoch sind wesentliche Fragen bezüglich der Aussagefähigkeit der Labormessungen, d.h. ihre Übertragung auf die viskose Magnetisierung unter natürlichen Bedingungen, noch offen. Es ist der Nachweis zu erbringen, ob die idealisierten Versuchsbedingungen im Labor diese Möglichkeit eröffnen oder versperren. Zu den notwendigerweise idealisierten Versuchsbedingungen gehören die Wahl des Zugfeldes, die Vorbehandlung der Proben und die Versuchsdauer.

Bei der viskosen Magnetisierung kommen prinzipiell zwei Nachwirkungsmechanismen in Frage: die thermische und die Diffusionsnachwirkung. Beide Prozesse stehen in engem Bezug zu den sonstigen Materialeigenschaften.

Für den Paläomagnetismus sind die Eisen-Titan-Oxide von besonderem Interesse. Sie lassen sich am besten im ternären System $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ darstellen. Ein herausragendes Gewicht besitzen dabei die Titanomagnetite, Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, die im Spektrum der magmatischen Gesteine von sauer bis basisch zwischen $x = 0$ (Magnetit) und $x = 0,85$ vertreten sind (Tab. 1.1.).

Bei der Untersuchung der materialabhängigen Charakteristika der magnetischen Viskosität bzw. Nachwirkung gilt es diesen Variationen der chemischen Zusammensetzung, also Gehalt an Titan und anderen Kationen, vorwiegend Al und Mg, Rechnung zu tragen. Dazu wurden im ersten Teil der Arbeit synthetische Titanomagnetitproben mit variablem Chemismus untersucht. Die Herstellung der Proben geschieht mit einem Sinterverfahren (Bleil, 1973). Auf diese Weise wurde eine Serie von reinen, d.h. nicht dotierten Titanomagnetiten $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ mit steigendem Titangehalt vom Magnetit bis zum TM60 ($x = 0,60$) hergestellt. Daneben wurden dotierte Titanomagnetite (TM62, $x = 0,62$) mit unterschiedlichem Aluminium- und Magnesiumgehalt untersucht. Bei der Kombination der Al- und Mg-Dotierung beschränkt sich die Arbeit allerdings auf wenige spezielle Zusammensetzungen. Als Anhaltspunkt dazu dient die mittlere chemische Zusammensetzung tholeiitischer Ozeanbasalte (Siehe Tab. 1.2.).

Bulk chemistry Rock type	acid granite rhyolite	intermediate dacite trachyte	basic gabbro basalt
Titanomagnetite composition			
$\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$	$0 \leq x \leq 0.2$	$0.2 \leq x \leq 0.6$	$0.5 \leq x \leq 0.85$
Curie temperature T_c [°C]	580...463	463...165	244...-41
Ilmenite-hematite composition			
$\text{Fe}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$	$0.5 \leq y \leq 0.9$	$0.5 \leq y \leq 0.9$	$0.8 \leq y \leq 1.0$
Curie temperature T_c [°C]	220...-130	220...-130	-40...-200

*) Fe-Ti oxide composition (and corresponding theoretical Curie temperature) at the temperature of precipitation of the oxides from the silicate melt, prior to any alteration or internal equilibration (see also Fig. 104).

Tab. 1.1. Ursprüngliche Zusammensetzung der ferrimagnetischen Eisen-Titan-Oxide in den magmatischen Gesteinen. Die Erze lassen sich im wesentlichen zwei Mischkristallreihen zuordnen: den Titanomagnetiten $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ mit $0 < x < 0.85$ und der Hämatit-Ilmenit-Mischreihe $\text{Fe}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ mit $0.5 < y < 1.0$. Aufgeführt sind außerdem die Curie-temperaturen T_c in den einzelnen Abschnitten der Mischreihen. Bei der Hämatit-Ilmenit-Serie, die in den magmatischen Gesteinen vertreten ist, sind die Curietemperaturen zum Teil nahe oder deutlich unterhalb der Raumtemperatur. Die betreffenden Mischkristalle können keine remanente Magnetisierung über einen längeren Zeitraum tragen. Sie sind bei Raumtemperatur paramagnetisch. Der entsprechende paramagnetische Bereich bei den Titanomagnetiten mit $x > 0.75$ ist wegen der breiteren Streuung der Zusammensetzung x untergeordnet (aus Petersen & Bleil, 1982)

Rock type	Titanomagnetites ²⁾					Hemoilmenites	
	$\text{Fe}_{3-x-y-z}\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{Mg}_z\text{O}_4$			T_c [°C]		$\text{Fe}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$	T_c [°C]
	x	y	z	Ti only ³⁾	Ti, Mg, Al ⁴⁾	y	
All basalts ¹⁾	0.61 (237)	0.05 (37)	0.11 (102)	168	128	0.89 (51)	-121
Tholeiites	0.64 (49)	0.03 (13)	0.04 (13)	144	123		
Alkaline basalts	0.52 (57)	0.08 (12)	0.12 (20)	253	181		
Andesites	0.38 (32)			341			

Tab. 1.2. Ursprüngliche Zusammensetzung der Eisen-Titan-Oxide in Basalten unterschieden in Tholeiite, Alkalibasalte und Andesite. Bei der Zusammensetzung der Titanomagnetite wird die Aluminium- und Magnesiumsubstitution in den Spinellen berücksichtigt (Petersen et al., 1979).

Die Untersuchung der dotierten synthetischen Titanomagnetite erfolgt mit dem Ziel, das viskose magnetische Verhalten der Ozeanbasalte zu verstehen. Die von Petersen et al. (1979) ermittelte Zusammensetzung der Titanomagnetite in den Basalten der marinen Kruste lieferte einen Bezugspunkt für die Synthese von dotierten stöchiometrischen Proben durch Appel & Moll (1980). Diese Proben standen auch für die vorliegenden Messungen zur Verfügung. In der Literatur liegen vergleichbare Messungen nur an synthetischem Magnetit vor. Dagegen existiert eine Vielzahl von Untersuchungen der viskosen Magnetisierung von natürlichen Gesteinsproben (Vgl. Kap. 8.1.).

Im Gegensatz zu den stöchiometrischen Proben besitzen im allgemeinen die natürlichen Titanomagnetite eine nicht zu vernachlässigende Konzentration von Leerstellen im Spinellgitter (Kation-Defekt-Struktur). Die Bildung von Leerstellen im Spinell geschieht als Folge einer Tieftemperaturoxidation, wobei die Reaktionen bei Temperaturen unter 300°C ablaufen. Man nennt die Folgeprodukte Titanomagemite. Die Tieftemperaturoxidation ist eine generell auftretende Alterationserscheinung bei Ozeanbasalten. Dabei wird eine fortschreitende Maghemitisierung mit zunehmendem Abstand vom mittelozeanischen Rücken, d.h. mit zunehmendem Alter, festgestellt (Vgl. Abb. 1.2.). Für das oben genannte Beispiel des Sea-floor-spreading und eine damit zusammenhängende Interpretation der Magnetfeldanomalien über den Ozeanbasalten (Abb. 1.2.) ist also die Frage wichtig, ob die viskose Magnetisierung von der Konzentration der Leerstellen der Titanomagemite (Oxidationsgrad) abhängig ist.

Der zweite experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich mit der Messung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Viskosität von verschiedenen Ozeanbasaltproben. Die Proben stammen aus verschiedenen Bohrungen des "Deep Sea Drilling Project". Bei der Auswahl der Proben wurde der unterschiedliche Oxidationsgrad, d.h. die unterschiedliche Konzentration von Leerstellen in den Titanomagnetiten, in den Vordergrund gestellt. Unterschiede der Dotierung mit Fremdatomen, sowie die Variation der Kornspektren wur-

den in der Arbeit nur am Rande behandelt, da sie in den Ozeanbasalten gegenüber dem Einfluß der Oxidationseffekte vernachlässigt werden können.

2. Magnetische Nachwirkung

2.1. Definitionen und Grundversuch

Ändert man das an ein Ferromagnetikum angelegte Magnetfeld sprunghaft, dann stellen sich die charakteristischen Größen des Magnetisierungszustandes, wie Suszeptibilität, Remanenz etc. erst im Lauf der Zeit auf einen wohl definierten Endwert ein. Dieses Phänomen, das bei allen Ferromagnetika auftritt, bezeichnet man als magnetische Nachwirkung. Nicht zur Nachwirkung gehören zeitliche Magnetisierungsprozesse in Folge einer chemischen Veränderung, sowie die sehr kurzzeitigen Wirbelstromeffekte beim Barkhausensprung.

Die Nachwirkung läßt sich durch einen Schaltversuch qualitativ und quantitativ bestimmen (Abb. 2.1.1.). Dazu befindet sich eine (entmagnetisierte) Probe im Nullfeld der Meßapparatur. Nach Ablauf einer Wartezeit t_i wird ein äußeres Magnetfeld H_e eingeschaltet und konstant gehalten. Die darauf folgende Magnetisierungsänderung $I(t)$ läßt sich in zwei Terme aufspalten (Abb. 2.1.1.b.): einen quasi trägheitslosen, konstanten Anteil I_o und - zeitlich verzögert - die "viskose" induzierte Magnetisierung $VIM(t)$:

$$I(t) = I_o + VIM(t) \text{ mit } I_o = I(t = t_i) \quad (1)$$

Während der Einschaltdauer t_a kann der zeitliche Verlauf von $VIM(t)$ aufgezeichnet werden. Analog gilt für die Magnetisierung nach Abschalten des Feldes:

$$I(t) = I_r - VRM(t) \text{ mit } I_r = I(t = t_i + t_a) \quad (2)$$

Beim Ausschalten von H_e bricht $I(t)$ bis auf den zunächst als konstant betrachteten remanenten Anteil I_r zusammen. Von diesem Grenzwert aus nimmt $I(t)$ um die viskose remanente Magnetisierung (VRM) weiter ab. Die Registrierung der Magnetisierungsabnahme erfolgt

während der Abklingdauer t_d . Die Parameter t_a und t_d des Schaltversuchs werden nach Abb. 2.1.1. ab der jeweiligen Feldänderung $H_e(t)$ gerechnet. Diese Darstellung hat gegenüber der Angabe des

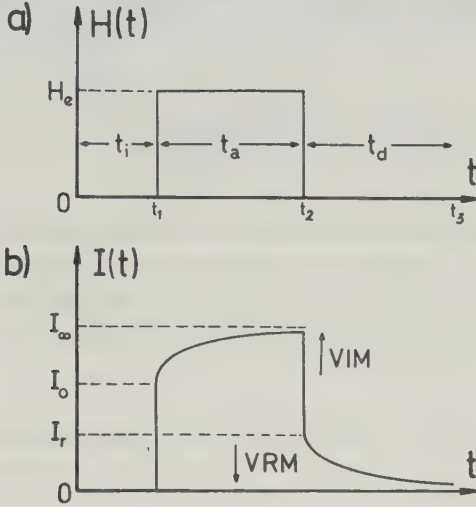


Abb. 2.1.1. Schema des Schaltversuchs. a. Feldverlauf des äußeren Magnetfeldes H_e . Definition der Wartezeit t_i (initial waiting time), der Erwerbsdauer t_a (acquisition time) und der Abklingzeit t_d (decay time). b. Magnetisierungsverlauf $I(t)$ mit I_0 (quasi trägheitslose Magnetisierung), VIM (viskose induzierte Magnetisierung), I_r (Remanenz) und VRM (viskose remanente Magnetisierung), $I_\infty = I(t \rightarrow \infty)$ = Gleichgewichtswert.

Meßablaufs in den absoluten Zeitmarken t_1 , t_2 , t_3 zwei Vorteile: Einmal ist bei Variation der Versuchsdurchführung sofort erkennbar, welches Zeitintervall, t_i , t_a oder t_d geändert wurde. Ein zweiter Vorteil liegt in der einfacheren Formulierung des zeitlichen Verhaltens der $VIM(t)$ und $VRM(t)$.

Für die viskosen Magnetisierungen $VIM(t)$ und $VRM(t)$ werden häufig logarithmische Zeitabhängigkeiten gemessen:

$$VIM(t) = S_a \cdot \log(t/t_0) \text{ für } t_0 \leq t \leq t_a \quad (3a)$$

$$VRM(t) = S_d \cdot \log(t/t_0) \text{ für } t_0 \leq t \leq t_d \quad (3b)$$

Die Proportionalitätskonstanten S_a (a = acquisition) für die Zunahme und S_d (d = decay) für den Abfall der Magnetisierung heißen Viskositätskoeffizienten oder Kriechkonstanten. Die Untersuchung der Nachwirkungsphänomene ist auf eine Bestimmung von S_a und S_d gerichtet.

2.2. Gitterfehler als Ursache der Nachwirkung

Die folgenden Ausführungen beschreiben die Nachwirkung in Mehrbereichsteilchen. Erläuterungen zur viskosen Magnetisierung von Einbereichsteilchen werden in Kap. 2.3. gegeben. Die Nachwirkung von Einbereichsteilchen fügt sich als Spezialfall in den allgemeinen Formalismus ein.

Die Nachwirkung der Magnetisierung in Mehrbereichsteilchen ist durch die Realstruktur der Kristalle bedingt. Die Gitterfehler verursachen ein Wechselwirkungspotential ϕ_z mit den Blochwänden. Nach einer Feldänderung befindet sich die Probe nicht sofort im Zustand kleinster freier Enthalpie, sondern in einem metastabilen Zustand. Der Gleichgewichtszustand ist erreicht, wenn sich die Blochwände in der Position des tiefsten Potentials befinden. Diese Gleichgewichtseinstellung wird durch zwei Prozesse herbeigeführt:

- a. Die Blochwand gelangt durch sogenannte Barkhausensprünge in die Position kleinster freier Enthalpie. Man spricht von thermischer oder irreversibler Nachwirkung (Jordan-NW) (Abb. 2.2.1.).
- b. Die Konfiguration der Gitterfehler ändert sich derart, daß am Ort der Blochwand eine tiefere Potentialmulde entsteht. Diesen Fall nennt man dann Diffusions- oder reversible Nachwirkung (Richter-NW). In Kap. 2.6.2. wird die resultierende zeitliche Magnetisierungsänderung durch Diffusionsprozesse genauer behandelt.

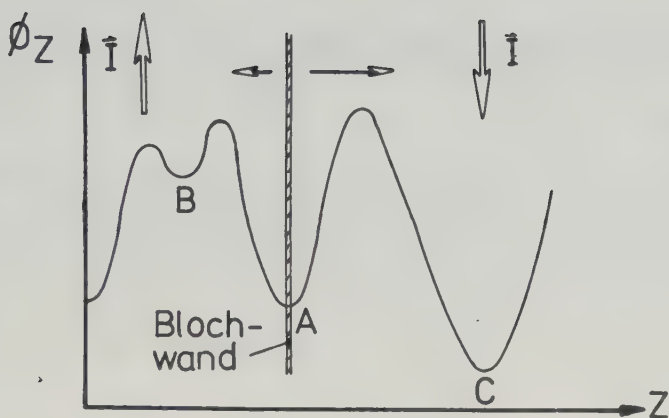


Abb. 2.2.1. ϕ_z ist der Verlauf des Blochwandpotentials als Funktion der beliebig im Kristall angenommenen Achse z . Die 180° -Blochwand bei A gelangt durch thermisch aktivierte Barkhausensprünge in die tiefste Potentialmulde (C). Die Potentialbarrieren werden als unbeweglich angesehen.

Während die thermische Nachwirkung eine universelle Erscheinung der Ferromagnetika ist, tritt die Diffusionsnachwirkung nur in gewissen Kristallen auf.

2.3. Theorie der Nachwirkungserscheinungen bei Ferromagnetika

Seit es Untersuchungen der Nachwirkungserscheinungen gibt, (Ewing, 1889), wird eine physikalisch einsichtige Theorie angestrebt, die das empirische Verhalten von $I(t)$ nach Gln. (1), (2), (3) erklären kann. Richter (1937) machte den einfachen Ansatz, daß die Magnetisierungsänderung dI/dt proportional zur Abweichung vom Gleichgewichtswert $I_\infty = I(t \rightarrow \infty)$ ist:

$$\frac{dI}{dt} = \lambda \cdot (I_\infty - I)$$

Daraus folgt durch Integration für die Zunahme $I(t)$ gemäß

Abb. 2.1.1. nach Einschalten des Feldes:

$$I(t) = I_0 + (I_\infty - I_0) \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t}) \quad (4)$$

Die Proportionalitätskonstante λ hat die Dimension sec^{-1} . Ihr reziproker Wert $\tau = 1/\lambda$ wird als Relaxationszeit bezeichnet. τ gibt die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen an, die durch die Energieschwelle E getrennt sind. Nach der Zeit $t = \tau$ hat für I_∞ das makroskopisch meßbare magnetische Moment einer Ansammlung magnetischer Teilchen bis auf $1/e$ des Ausgangswertes (bei $t = 0$) abgenommen. Es gilt die Arrhenius-Gleichung:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{E/kT} \quad (5)$$

mit T = absolute Temperatur

k = Boltzmann-Konstante = $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{grad}^{-1}$

τ_0 ist eine Zeitkonstante, die für die irreversible Nachwirkung von der Größenordnung $1,4 \cdot 10^{-11} \text{ sec}$ nach Stacey (1959), 10^{-9} sec nach McNab et al. (1968) bzw. $10^{-10} - 10^{-12} \text{ sec}$ nach Gaunt (1977) ist. Für Einbereichsteilchen ist die Energieschwelle durch $E = 1/8\pi \cdot v \cdot \mu_0 \cdot I_s \cdot H_c$ (mit v = Teilchenvolumen, I_s = Sättigungsmagnetisierung, H_c = Koerzitivkraft, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) gegeben (Kneller, 1962).

Im allgemeinen wird nach einer sprunghaften Erhöhung des Magnetfeldes die Magnetisierung $I(t)$ durch ein Spektrum von Relaxationszeiten λ^{-1} beschrieben (Kneller, 1962):

$$\frac{dI}{dt} = \int_0^\infty \frac{d(I_\infty - I_0)}{d\lambda} \lambda e^{-\lambda t} d\lambda \quad (6)$$

Die Integration von Gl. (6) liefert unmittelbar Gl. (3a), wenn gilt:

$$\frac{d(I_\infty - I_0)}{d\lambda} \lambda = \frac{d(I_\infty - I_0)}{d(\ln \lambda)} = \text{const.} = S_a \quad (7)$$

Diese Aussage ist aber nur dann sinnvoll, wenn es möglich ist, die so gewonnene Größe S_a physikalisch zu interpretieren (Pfrenger, 1966).

Andererseits stellt Gl. (7) eine Forderung an die Verteilung von λ bzw. der Relaxationszeiten τ , damit die Gl. (3a) erfüllt ist. Für den Viskositätskoeffizienten S_d ergibt sich eine analoge Beziehung zu Gl. (7) (Kneller, 1962). Aus formalen Gründen wurde bereits von Richter (1937) gefordert, daß ein logarithmischer Verlauf $VIM(t)$ resultiert, wenn die Häufigkeit der Relaxationszeiten τ , bezeichnet als $f(\tau)d\tau$ im Intervall τ_1, τ_2 , konstant ist. Die Häufigkeitsverteilung $f(\tau)$ wird auch als Relaxationsspektrum bezeichnet.

Anhand von Abb. 2.3.1. soll das Richter-Modell demonstriert werden. Im oberen Teil ist der Verlauf von $f(\tau)d\tau$ aufgetragen: $f(\tau)d\tau = \text{const.} \neq 0$ in den Grenzen τ_1 und τ_2 und $f(\tau)d\tau = 0$ sonst. Der berechnete Verlauf der retardierten Magnetisierungsänderung $VIM(t) = I(t) - I_0$ nach Einschalten des Feldes bei $t = t_1$ ist unten aufgetragen. Das Richter-Modell berücksichtigt analog zu Gl. (6) zu jedem Zeitpunkt t den Einfluß des gesamten Relaxationsspektrums. Durch die Beschränkung des Relaxationsspektrums auf $f(\tau)d\tau = \text{const.}$ ist die Zunahme der $VIM(t)$ jedoch unmittelbar nach der Feldänderung sowie für "große" Zeiten nicht logarithmisch. Die Tangente an die $VIM(t)$ - bzw. $VRM(t)$ -Kurve beim Zeitpunkt t kann man bei einem logarithmischen Zeitmaßstab als differentiellen Viskositätskoeffizienten $S_{a,d}^{\text{diff}}(t)$ definieren. In Abb. 2.3.1. erkennt man, daß $S_{a,d}^{\text{diff}}(t)$ zwischen 10 sec und 100 sec maximal ist.

Für die praktische Auswertung der gemessenen VIM bzw. VRM , die dem zeitlichen Verlauf der Magnetisierung nach dem Richter-Modell entsprechen, ist unter Umständen eine Bestimmung von τ_1 und τ_2 interessant (Vgl. Kap. 7.4.3.).

Dabei wird folgendermaßen vorgegangen: Seien die Grenzen des Zeitintervalls, in dem die VIM bzw. VRM annähernd logarithmisch ver-

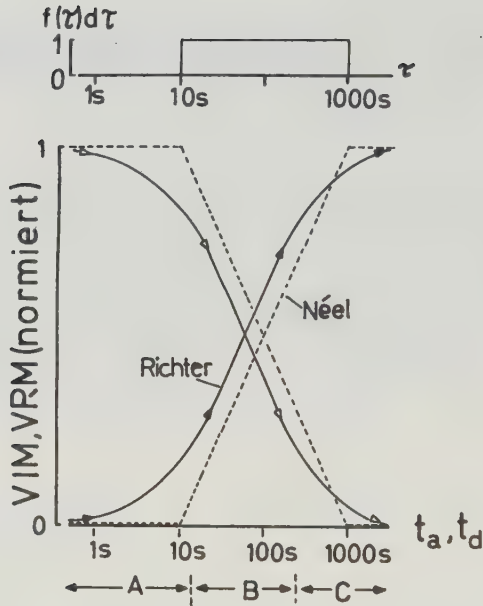


Abb. 2.3.1. Gegenüberstellung von Richter-Modell und dem Blockungsmodell von Néel bei einem vorgegebenen Relaxationsspektrum. Im Teilbild (a) ist die zugrundegelegte Häufigkeit $f(\tau)d\tau$ der Relaxationszeit im Intervall $\tau_1 = 10$ sec bis $\tau_2 = 1000$ sec dargestellt. Die Lösungen beider Modelle für die Zunahme der VIM(t) ($\blacktriangle$) und die komplementäre VRM ($\blacktriangledown$) sind gegenüber t_a, t_d (im logarithmischen Maßstab) eingetragen. Gekennzeichnet sind Teilstücke der VIM bzw. VRM, die eine nicht logarithmische (A, C) und die eine logarithmische (B) Zeitabhängigkeit besitzen. Der Verlauf der VIM(t_a) und der VRM(t_d) nach dem Richter-Modell wurde von Dunlop (1973) übernommen.

läuft, mit t_a^1 und t_a^2 bezeichnet. t_a^1 und t_a^2 sind definiert als die Zeitpunkte, bei denen der differentielle Viskositätskoeffizient $S_a^{\text{diff}}(t)$ um p % von seinem Maximalwert $(S_a^{\text{diff}})_{\text{max}}$ abweicht:

$$\frac{(S_a^{\text{diff}})_{\text{max}} - S_a^{\text{diff}}(t_a^1)}{(S_a^{\text{diff}})_{\text{max}}} = \frac{(S_a^{\text{diff}})_{\text{max}} - S_a^{\text{diff}}(t_a^2)}{(S_a^{\text{diff}})_{\text{max}}} = p/100$$

Bei der Bestimmung von t_a^1 und t_a^2 aus den gemessenen VIM(t)-Kurven ist die Größe $p/100$ durch den relativen Meßfehler gegeben (Vgl.

Kap. 7.4.3.).

Zwischen t_a^1 und τ_1 bzw. t_a^2 und τ_2 herrscht in erster Näherung folgender Zusammenhang:

$$\tau_1 = \alpha_1 \cdot t_a^1 \quad \text{und} \quad \tau_2 = \alpha_2 \cdot t_a^2 \quad (8)$$

Dabei sind α_1 und α_2 dimensionslose Faktoren. Die Rechnung liefert für $\alpha_2 = 1,77$ bei $p \approx 5$ (Dunlop, 1973). Für die praktische Auswertung ist eine graphische Bestimmung von α_1 aus Abb.

2.3.1. mit $p \approx 5$ ausreichend. Man erhält $\alpha_1 = 0,81$.

Neben dem Richter-Modell wird häufig auch ein zweites Modell diskutiert: In einem von Néel (1949, 1955) eingeführten Blockungsmodell werden die einzelnen Relaxationsvorgänge unabhängig voneinander überlagert. Die Relaxationszeit τ beschreibt den Übergang vom geblockten in den entblockten Zustand, der in einem sehr engen Zeitintervall um $t = \tau$ stattfindet. Das Resultat dieser Vorstellung ist, ausgehend von der vorgegebenen Verteilung $f(\tau)d\tau$ in Abb. 2.3.1. eingetragen. Die logarithmische Zu- bzw. Abnahme (Teilstück B) beginnt unmittelbar bei $t_a^1 = \tau_1$ ($t_d^1 = \tau_1$) und endet bei $t_a^2 = \tau_2$ ($t_d^2 = \tau_2$). S_a und S_d bleiben im Intervall t_a^1, t_a^2 konstant und sind numerisch gleich der maximalen Steigung (S_a^{diff}), im logarithmischen Abschnitt (Teilstück B) des Richter-Modells. Der Unterschied zwischen dem Richter- und dem Blockungsmodell drückt sich in den Faktoren α_1 und α_2 nach Gl. (8) aus. Für das Blockungsmodell wird $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ erhalten.

2.4. Physikalische Modelle zur thermischen Nachwirkung

Es gibt im wesentlichen zwei konkurrierende physikalische Deutungen der thermischen Nachwirkung:

Néel (1949 a,b, 1950, 1951) und Preisach (1935) betrachten als treibende Kraft der Nachwirkung thermische Fluktuationen der spontanen Magnetisierung im Ferromagnetikum. Die daraus resultierenden,

schnell veränderlichen Magnetfelder entsprechen nach Néel in ihrer Wirkung einem fiktiven Feld $H_1(t)$, das dem äußeren Magnetfeld überlagert ist. Wegen der statistischen Natur des fiktiven, fluktuierenden Feldes $H_1(t)$ läßt sich bei Annahme einer Gauß-Verteilung das Maximum von $|H_1(t)| = H_f(t)$ angeben:

$$H_f(t) = S_v \cdot \ln(t/t_0)$$

Für die Nachwirkungskonstanten S_v (im cgs-System) leitet Néel ab:

$$S_v = \sqrt{\frac{4\pi kT}{6v \ln(\tau_m/\tau_0)}} \quad (9)$$

mit v = Aktivierungsvolumen (zur Erklärung von v siehe Kap. 2.6.1.)

τ_m = Zeitkonstante (≈ 1 .sec)

τ_0 = Zeitkonstante ($\approx 10^{-10}$ sec)

Berücksichtigt man, daß die fluktuierenden Felder nur dann zu einer fortschreitenden Magnetisierungsänderung beitragen, wenn sie irreversible Prozesse aktivieren, dann gilt:

$$I(t) = I_0 + \chi_i \cdot S_v \cdot \ln(t/t_0) \text{ und } S_a = S_d = \chi_i \cdot S_v \quad (10)$$

mit χ_i = irreversible Suszeptibilität (Vgl. Kap. 2.6.1).

Ein anderer Ansatz liegt dem Modell von Street & Woolley (1949, 1956) zugrunde. Jede Feldänderung führt zu einer gewissen Anzahl von metastabilen, magnetischen Momenten, die durch eine kleine Energiezufuhr thermisch aktiviert werden können. Eine kurze Zusammenfassung der Theorie findet sich bei Gaunt (1976). Es soll hier nicht weiter auf die Ableitung dieser Theorie eingegangen werden. Street & Woolley erhalten für die Nachwirkungskonstante S_v :

$$S_v = kT/q \text{ mit } q = dE/dH \quad (11)$$

dabei ist E wieder die Aktivierungsenergie. Der Ausdruck q be-

schreibt die Feldabhängigkeit von E im Magnetfeld H .

Beiden Ableitungen, von Néel und Street & Woolley, ist gemeinsam, daß sich die Viskositätskoeffizienten S_a und S_d in Gln. (3) aufspalten lassen in die Nachwirkungskonstante S_v und die irreversible Suszeptibilität χ_i . Außerdem gilt nach beiden Vorstellungen, daß die Beträge von S_a und S_d numerisch gleich sind. Es würde den Rahmen dieser kurzen Darstellung sprengen, wollte man die weiterentwickelten Nachwirkungsvorstellungen (Stacey, 1959, 1960; Pfrieger, 1966; Tropin & Belous, 1970; Walton, 1980) abhandeln.

2.5. Die Diffusionsnachwirkung

Das Konzept der Diffusionsnachwirkung ist gestützt auf die experimentelle Arbeit von Richter, die von Snoek (1941) und Néel (1952) auf einer atomistischen Grundlage gedeutet wurde. Eine Zusammenfassung der inzwischen recht umfangreichen Arbeiten auf diesem Gebiet ist bei Kronmüller (1968) und Hohler & Kronmüller (1980) zu finden.

Bei der Diffusion von Gitterfehlern oder von Fremdatomen handelt es sich wiederum um einen thermisch aktivierten Prozess, dessen Relaxationszeit der Arrhenius-Gleichung (5) gehorcht. Ausgelöst werden die Diffusionsvorgänge (Platzwechselforgänge, Bildung von Zwischengitteratomen, Bewegung von Versetzungen) durch eine anisotrope Wechselwirkungsenergie E_i zwischen der spontanen Magnetisierung I_s und Gitterfehlern, genauer den von Gitterfehlern bedingten Deformationen. Zu diesem weitreichenden elastischen Term von E_i kommt im Nahbereich der Gitterstörung ein magnetokristalliner Anteil aufgrund der elektronischen Wechselwirkung hinzu.

Hinsichtlich der Diffusionsstrecke lassen sich zwei Prozesse unterscheiden:

Bei der eigentlichen Diffusionsnachwirkung legen die atomaren

Gitterfehler zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts Wege in der Größenordnung der Blochwanddicke zurück. Je nach Vorzeichen der Wechselwirkungsenergie E_i kommt es zu einer Anreicherung bzw. Verarmung oder zu einer Umordnung von Fehlstellen im stark anisotropen Spannungsfeld der Blochwände. Wesentlich schneller erfolgt die Einstellung des lokalen Gleichgewichts durch die Orientierungsnachwirkung bei der bereits 1 bis 2 Sprünge der Gitterfehler innerhalb der Elementarzelle genügen.

Als Unterschiede zur thermischen Nachwirkung sind relevant:

- a. Gültigkeit des Superpositionsprinzips: Die Summe der Magnetisierungsänderungen VIM_1 und VIM_2 , die man nach dem Anlegen von H_1 und H_2 registriert, ist gleich der viskosen Änderung VIM_{12} nach Anlegen von $H_{12} = H_1 + H_2$. Diese Aussage gilt aber nur dann, wenn die Wartezeit t_i bei allen Messungen gleich ist.
- b. Während der Wartezeit t_i finden bereits Diffusionsvorgänge statt, die durch eine Senkung des Wechselwirkungspotentials die Blochwandbeweglichkeit vermindern. Man bezeichnet dieses Phänomen als Desakkomodation. Die Desakkomodation hat z.B. zur Konsequenz, daß die viskose Magnetisierungsänderung von der Dauer des Magnetisierungszustandes der Probe vor der Feldänderung abhängt (Vgl. Kap. 2.6.2.).
- c. Die Diffusionsprozesse sind nur in einem engen Temperaturbereich bei festgehaltenem Beobachtungsintervall t_1, t_2 registrierbar. Der Grund dafür liegt in der exponentiellen Temperaturabhängigkeit von χ .

2.6. Methoden zur Untersuchung der Nachwirkung

2.6.1. Thermische Nachwirkung

Die quantitative Untersuchung der Nachwirkung einer ferromagnetischen Probe kann durch einen Schaltversuch nach Abb. 2.1.1. erfolgen. Die charakteristischen Parameter sind die nach Gl. (3) aus der VIM und VRM genommenen Viskositätskoeffizienten S_a und S_d . Wie weiter oben ausgeführt, spiegelt der zeitliche Verlauf der VIM und VRM die Häufigkeitsverteilung $f(\tau)d\tau$ im Meßintervall wieder. Nach dem Néel'schen Blockungsmodell wird bei einem Meßintervall, das sich zwischen $t_1 = 1$ sec und $t_2 = 1000$ sec erstreckt, das Spektrum $f(\tau)$ zwischen $\tau_1 = 1$ sec und $\tau_2 = 1000$ sec aktiviert. Es finden dabei Ummagnetisierungsprozesse (spontane Umklapprozesse, Barkhausensprünge und irreversible Drehprozesse) über eine Bandbreite von Energiebarrieren (berechnet nach Gl. (5) mit $\tau_0 = 1.4 \cdot 10^{-11}$ sec (Stacey, 1959)) zwischen 25 kT und 31.9 kT statt. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit von τ wird bei einer Temperaturerhöhung die Relaxation beschleunigt. Es lassen sich zwei Fälle unterscheiden:

a. Für Einbereichsteilchen mit $E = 1/8\pi \cdot v \cdot \mu_0 \cdot I_s \cdot H_c$ gilt:

Ein Relaxationsprozess, der bei der Temperatur T_1 nach der Zeit τ_1 "aktiviert" wird (Vgl. Definition der Relaxationszeit), findet bei der Temperatur $T > T_1$ nach der Zeit τ statt. Zwischen τ_1 und τ erhält man folgende Beziehung:

$$\frac{T}{j_s(T) \cdot h_c(T)} \cdot \log(\tau / \tau_0) = T_1 \cdot \log(\tau_1 / \tau_0) \quad (12)$$

mit $j_s(T) = I_s(T) / I_s(T_1)$

$h_c(T) = H_c(T) / H_c(T_1)$

Zur Herleitung von Gl. (12) wird die Arrhenius-Gl. (5) jeweils

für $\tau_1(T_1)$ und $\tau(T)$ aufgestellt. Vernachlässigt man die thermische Ausdehnung für ein Teilchen mit dem Volumen v bei der Temperaturerhöhung von T nach T_1 , dann kann das Teilchenvolumen $v(T_1) = v(T)$ in einer Arrhenius-Gleichung eliminiert werden. Es folgt unmittelbar Gl. (12). Dieser Zusammenhang bedeutet, daß eine Temperaturerhöhung eine Beschleunigung der Relaxationsvorgänge bei gleichem Beobachtungsintervall im exponentiellen Maßstab bewirkt. Unterstützt wird dieser sogenannte Zeitraffereffekt durch die Abnahme der Sättigungsmagnetisierung I_s , sowie durch eine Abnahme der Koerzitivkraft H_c bei Erhöhung der Temperatur. Es gilt: $j_s(T), h_c(T) < 1$ für $T > T_1$.

- b. Für Mehrbereichsteilchen läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ für einen thermisch aktivierten Barkhausensprung im Gegensatz zu Gl. (12) nicht auf einfache Weise theoretisch ableiten. Aus Gl. (9) geht hervor, daß das Aktivierungsvolumen v auf den thermischen Nachwirkungsprozess, beschrieben durch S_v , einen zur Temperatur äquivalenten, jedoch umgekehrt proportionalen Einfluß besitzt. Stacey (1959) weist darauf hin, daß v nicht als Barkhausenvolumen interpretiert werden darf, sondern daß bei Wandverschiebungen dasjenige Volumen entscheidend ist, das die Wand vor dem Sprung reversibel überstreichen muß. Nach Pfrenger (1966) muß in Gl. (9) die Temperaturabhängigkeit des Aktivierungsvolumens $v(T)$ berücksichtigt werden. Er begründet dies mit der Streuung der gemessenen Temperaturabhängigkeit der Nachwirkungskonstanten $S_v(T)$ (Vgl. dazu: Courvoisier, 1945; Street & Woolley, 1949; Barbier, 1953, 1954; Philips et al., 1952; Pfrenger, 1966). Eine ähnliche Argumentation verfolgt Gaunt (1976), indem er auf die Temperaturabhängigkeit von $q(T) = (dE/dH)_T$ in Gl. (11) aufmerksam macht.

Für die Messung der magnetischen Viskosität der Gesteine ergibt sich folgende Frage: Ist die Messung der Viskositätskoeffizienten durch einen Schaltversuch bei höheren Temperaturen ein geeignetes Mittel, um Aussagen über das Langzeitverhalten der VIM, VRM zu gewinnen? Es schien zunächst aussichtsreich, durch die Messung der

Temperaturabhängigkeit der Nachwirkungskonstanten $S_v(T)$, Aussagen über die thermische Nachwirkung zu erhalten. S_v erhält man aus Gl. (9) durch die Messung der Viskositätskoeffizienten S_a bzw. S_d und der irreversiblen Suszeptibilität χ_i . Zum Verständnis der irreversiblen Suszeptibilität geht man von folgender Vorstellung aus:

Zunächst definiert man die totale Suszeptibilität $\chi_t(H_e, I_e)$ als die Steigung der Neukurve an dem, durch das Wertepaar H_e und I_e gekennzeichneten Punkt. Bei einer kleinen Magnetisierungsänderung $dI_e = \chi_t \cdot dH_e$ um H_e sind sowohl reversible als auch irreversible Magnetisierungsprozesse beteiligt. Deshalb läßt sich die totale Suszeptibilität χ_t - rein formal - als Summe von zwei Anteilen, nämlich der reversiblen (χ_r) und irreversiblen (χ_i) Suszeptibilität schreiben. D.h. bei einer kleinen Feldänderung zwischen H_e und $H_e - \Delta H_e$ (Vgl. Abb. 2.6.1.1.) erhält man eine kleine Lanzette. Wenn ΔH_e gegen Null strebt, entartet diese Lanzette zu einem reversibel durchlaufenen Strich. Die Steigung dieses Strichs stellt die reversible Suszeptibilität dar. Es gilt $\chi_r \leq \chi_t$. Die irreversible Suszeptibilität erhält man aus

$$\chi_i = \chi_t - \chi_r \quad (13)$$

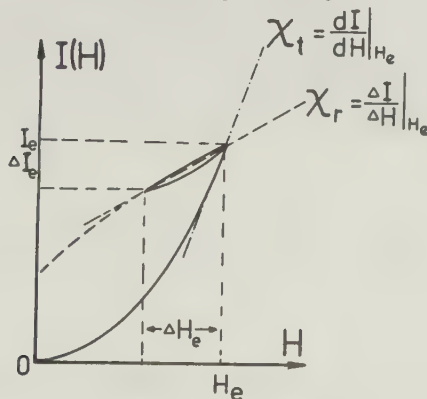


Abb. 2.6.1.1. χ_i ist die Differenz von totaler (χ_t) und reversibler (χ_r) Suszeptibilität bei der Aussteuerung des Feldes H_e und der Breite ΔH_e der reversiblen Schleife.

2.6.2. Diffusionsnachwirkung

Die Diffusionsprozesse in synthetischen, nicht stöchiometrischen Titanomagnetiten, die eine magnetische Nachwirkung hervorrufen, sind weitgehend erkannt. Eine Zusammenstellung von experimentellen Ergebnissen wird in Kap. 7.1.1. gegeben. Dazu wurde eine Methode angewendet, die als Messung der Desakkomodation der reversiblen Suszeptibilität bezeichnet wird. Im folgenden wird diese Meßmethode kurz vorgestellt. Davon ausgehend werden dann die diffusiven Nachwirkungsprozesse während des Schaltversuchs anhand eines Modells aufgezeigt. Die Diffusionsnachwirkung führt nach dem Entmagnetisieren der Probe zu einer Abnahme der reversiblen Suszeptibilität $\chi_r(t)$ im hinreichend kleinen Wechselfeld $H_e(t)$ von einem Anfangswert $\chi_r(t=0) = \chi^0$ zu einem Grenzwert $\chi_r(t \rightarrow \infty) = \chi_r^\infty$. In Analogie zu Gl. (4) gilt nach Néel (1952):

$$1/\chi_r(t) = 1/\chi_r^0 + (1/\chi_r^\infty - 1/\chi_r^0) \cdot (1 - e^{-t/\tau}) \quad (14)$$

Die reversible Suszeptibilität wird mit einer Niederfrequenzmeßbrücke nach vorheriger Wechselfeldentmagnetisierung innerhalb des Zeitintervalls $t_1 \leq t \leq t_2$ bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Darstellung der Meßergebnisse geschieht häufig in Form der relativen Reluktivitätsänderung $\Delta r/r_1$ zwischen t_1 und t_2 (z.B. Walz et al., 1982):

$$\frac{\Delta r}{r_1} = \frac{\Delta r(t_1, t_2, T)}{r(t_1, T)} = \frac{r(t_2, T) - r(t_1, T)}{r(t_1, T)} \quad (15)$$

mit $r(t, T) = 1/\chi_r(t, T)$

Wie kommt die Abnahme der reversiblen Anfangssuszeptibilität zustande?

In Abb. 2.6.2.1. ist das Wechselwirkungspotential ϕ_z zwischen einer 180°-Blochwand und den Gitterfehlern eingetragen. Nach dem

Entmagnetisieren zum Zeitpunkt $t = 0$ befinde sich die Blochwand im Minimum des Potentials, das durch die durchgezogene Linie gekennzeichnet wird. Unmittelbar nach dem Entmagnetisieren setzen Diffusionsprozesse ein, die eine Verminderung des Wechselwirkungspotentials ϕ_z bewirken. Die daraus resultierende Absenkung von ϕ_z bildet sich symmetrisch zur Position der Blochwand aus, sodaß die Lage des Minimums erhalten bleibt. Man bezeichnet diesen Vorgang als Desakkomodation. Die Desakkomodation führt wegen der Symmetrie

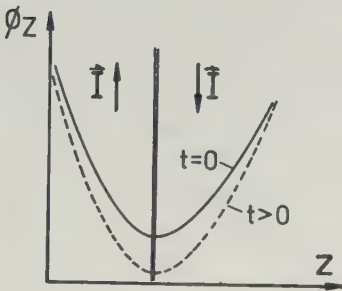


Abb. 2.6.2.1. Illustration zur Messung der Desakkomodation der reversiblen Suszeptibilität. ϕ_z ist das Blochwandpotential. Eingetragen ist der Verlauf zur Zeit $t = 0$ nach dem Entmagnetisieren (ausgezogene Kurve) und nach der Zeit $t > 0$ (gestrichelte Kurve). Die Differenz der Potentialkurven wird durch Diffusionsprozesse erzeugt.

der Potentialabsenkung um die Blochwand zu keiner Magnetisierungsänderung. Diese Potentialabsenkung führt im Lauf der Zeit zu einer Abnahme der reversiblen Suszeptibilität. Man spricht von einer "Stabilisierung" der Blochwand. Die Steilheit der Potentialflanken nimmt zu. Die Desakkomodation findet stets symmetrisch zur Blochwand statt. Daraus resultieren keine Kräfte auf die Blochwand.

Der Magnetisierungsablauf im Schaltversuch nach Abb. 2.1.1. wird anhand des folgenden Modells (Kronmüller, 1968) demonstriert. In Abb. 2.6.2.2. ist im oberen Teil das Schema des Schaltversuchs dargestellt. Der zeitliche Ablauf der Magnetisierungsänderung sei wieder an einer 180° -Blochwand dargestellt. Nach dem Entmagnetisieren zum Zeitpunkt $t = 0$ befinde sich die Probe im Nullfeld. Der Verlauf des Wechselwirkungspotentials ϕ_z (durchgezogene Linie entspricht $\phi_z(t = 0)$) ist im unteren Teil der Abbildung aufgetragen. Während der Wartezeit t_i finden Diffusionsprozesse statt, sodaß

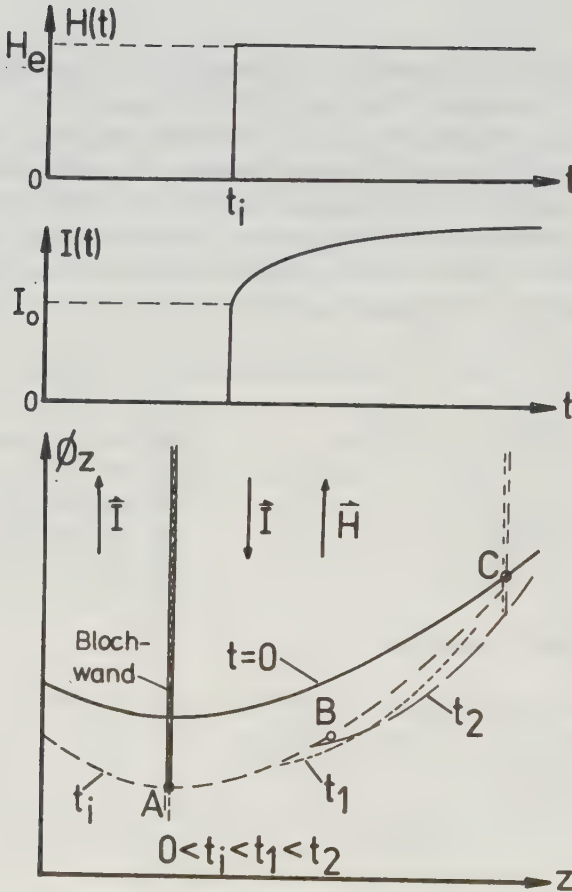


Abb. 2.6.2.2. Nachwirkung einer 180° -Blochwand im Schaltversuch nach dem Modell von Kronmüller (1968). Erläuterungen siehe Text.

sich die Potentialmulde, in der sich die Blochwand nach dem Entmagnetisieren befindet, vertieft. Wenn nach der Wartezeit t_i das Feld H_e angelegt wird, dann bewegt sich die Blochwand zunächst trägheitslos auf der neuen Potentialkurve (gestrichelt). Die Verschiebung Δz der Blochwand im Feld H_e ist umgekehrt proportional zum Gradienten $\partial \phi_z / \partial z$. Beim Punkt B befindet sich die Blochwand unmittelbar nach der Feldänderung in einer Gleichgewichtslage. Die Verschiebung der Blochwand von A nach B entspricht der sprunghaften

Zunahme der Magnetisierung I von Null nach I_0 . Im Lauf der Zeit bewirken die Diffusionsprozesse erneut eine Potentialabsenkung um B , während die ursprüngliche Vertiefung von Φ_z bei A allmählich wieder verschwindet. Durch diesen Desakkomodationsvorgang resultiert eine Abnahme des Gradienten $\partial \Phi_z / \partial z$ am Punkt B, sodaß sich die Blochwand weiter in Richtung von C bewegt.

Die Verschiebung der Blochwand erfolgt also durch das Wechselspiel von Potentialvertiefung (Desakkomodation von Φ_z am aktuellen Ort der Blochwand) und dem Wiederauffüllen früherer Potentialmulden. Daraus ergibt sich insgesamt ein zeitabhängiger Gradient des Potentials Φ_z . Die Auslenkung $\Delta z(t)$ der Blochwand im konstanten Feld H_e ist eine Funktion der Zeit. Dies erklärt die Zunahme der pauschalen Magnetisierung der Probe im Zeitraum t_a gemäß Abb.

2.1.1.b. Die endgültige Position der Blochwand für $t_a \rightarrow \infty$ entspricht der Lage der Blochwand (bei C), die die Blochwand im nachwirkungsfreien Potential im äußeren Feld H_e , ohne zeitliche Verzögerung einnehmen würde.

Ivanov & Belokon (1976) bezeichnen den Zustand nach der Wartezeit t_i , d.h. vor dem Einschalten des Zugfeldes H_e als desakkomodierten Nullzustand DZS (Desakkomodated Zero State). Im Gegensatz dazu versteht man unter dem Nullzustand ZS (Zero State) den Fall, daß vor dem Einschalten des Zugfeldes keine Desakkomodationsvorgänge stattgefunden haben ($t_i = 0$).

Die Diffusionsnachwirkung der Blochwand resultiert aus der zeitlichen Abfolge von DZS und Feldänderung H_e . Die Verschiebung der Potentialmulde erfolgt gegenüber der Bewegung der Blochwand zeitlich verzögert. Die Trägheit bei der Ausbildung der Potentialmulde am Ort der Blochwand hängt von den Relaxationszeiten der beteiligten Diffusionsprozesse ab.

Dagegen verzögert der Nullzustand ZS die Gleichgewichtseinstellung nicht. Die darauf folgende Magnetisierungsänderung ist nachwirkungsfrei.

Der gezeichnete Ablauf der Diffusionsnachwirkung ist eine grobe Vereinfachung der realen Verhältnisse. Dabei wurden zwei grundlegende Bereiche ausgeklammert:

1. Beim Schaltversuch werden im Feld H_e in der Größenordnung von 79.6 A/m (1 Oe) auch irreversible Prozesse angeregt. Die Blochwand verläßt die ursprüngliche Potentialmulde. Die Diffusion der Gitterfehler erfolgt über größere Strecken.
2. Durch die Überlagerung und Kombination der Diffusionsnachwirkung mit der immer vorhandenen thermischen Nachwirkung tritt eine Vielzahl von Prozessen auf. Hier seien nur zwei genannt:
 - a. Die Blochwand wird vor dem Ausgleich der Desakkomodation im Feld H_e thermisch aktiviert.
 - b. Zwischen zwei Barkhausensprüngen finden Desakkomodationsvorgänge statt. Diese Potentialabsenkung bewirkt eine Änderung der Höhe der Potentialschwellen in der Umgebung der Blochwand.

Bislang fehlt eine umfassende Theorie der kombinierten magnetischen Nachwirkung.

2.7. Untersuchung der viskosen Magnetisierung der Gesteine

In den vorangegangenen Kap. 2.1. - 2.6. wurden einige Grundbegriffe der magnetischen Nachwirkung eingeführt. Die viskose Magnetisierung der magnetischen Erze in den Gesteinen, läßt sich ausschließlich auf die thermische und die diffusive Nachwirkung zurückführen.

Seit der letzten Umpolung des Erdmagnetfeldes vor $0,7 \cdot 10^6$ a finden viskose Magnetisierungsprozesse metastabiler magnetischer Momente der Erzkörner statt. Integriert man diese viskosen magnetischen Momente mit Relaxationszeiten τ bis maximal $\tau_{\max} \approx 0,7 \cdot 10^6$ a auf,

dann ergibt sich annähernd die heute vorhandene, viskose induzierte Magnetisierung VIM der Gesteine. Von der viskosen remanenten Magnetisierung spricht man, wenn die Zunahme der VIM unterbrochen wurde. Dies ist z.B. dann der Fall, wenn die Gesteinsprobe nach Erwerb der VIM im feldfreien Raum (Nullfeld) gelagert wird. Nur in diesem speziellen Fall heißt die beobachtbare zeitliche Änderung der remanenten Magnetisierung im strengen Sinn VRM.

Häufig wird jedoch die Probe, nachdem sie der Gesteinseinheit entnommen wurde, nicht sofort im Nullfeld gelagert. Bis zur Messung der natürlichen remanenten Magnetisierung NRM ist dabei die Probe weiterhin dem Erdmagnetfeld ausgesetzt. Es bauen sich zusätzliche viskose Magnetisierungskomponenten in Richtung des jeweils herrschenden äußeren Feldes auf. Die ursprüngliche viskose Magnetisierungskomponente, die nach der Umpolung des Erdmagnetfeldes bis zur Probennahme erworben wurde, wird von mehr oder weniger zufällig gerichteten viskosen Komponenten überlagert.

Die Untersuchung der viskosen Magnetisierung soll eine Abschätzung langperiodischer und gegebenenfalls kurzperiodischer viskoser Magnetisierungsanteile an der NRM ermöglichen. Eine grundsätzliche Schwierigkeit dabei ist die Simulation der natürlichen Prozesse unter Laborbedingungen. Der Schaltversuch nach Abb. 2.1.1. bietet prinzipiell die Möglichkeit, das Zeitverhalten der viskosen Magnetisierungen VIM und VRM von Gesteinsproben quantitativ zu bestimmen.

Sämtliche Versuchsvariablen, wie der magnetische Ausgangszustand der Proben, das äußere Feld H_e und die Zeitspannen t_i , t_a und t_d , können, je nach Beteiligung der thermischen oder diffusiven Nachwirkung, das Meßergebnis auf komplizierte Weise beeinflussen. Hierzu kann folgendes angeführt werden:

(i) Es wurde in Kap. 2.6.2. gezeigt, daß die Diffusionsnachwirkung nur dann eine Magnetisierungsänderung bewirkt, wenn beim Schaltversuch die Wartezeit $t_i > 0$ ist. Infolge der Diffusionsnachwirkung können also die Viskositätskoeffizienten S_a und S_d in gewissen Grenzen schwanken, je nachdem, ob der desakkomodierte

Nullzustand DZS teilweise oder vollständig vor dem Einschalten des Feldes H_e ausgebildet wurde - d.h. je nachdem, ob die Wartezeit t_1 kleiner oder größer als die maximale Relaxationszeit der Diffusionsprozesse ist.

(ii) Es gibt eine Reihe von Messungen der VIM bzw. der VRM über einen Zeitraum bis zu zwei Jahren, die zeigen, daß die Zu- bzw. Abnahme der VIM bzw. VRM während dieser verhältnismäßig langen Versuchsdauer nicht zum Stillstand kommen (zusammenfassende Darstellung bei Dunlop, 1973). Daraus kann gefolgert werden, daß die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts nach einer Änderung des äußeren Magnetfeldes $\Delta \vec{H}_e$ in Betrag oder Richtung in aller Regel in einem Zeitraum erfolgt, der die Dauer der Viskositätsmessungen im Bereich von Minuten oder Stunden überschreitet. Die viskose Magnetisierungsänderung nach einer Feldänderung kann wegen der begrenzten Dauer der Messungen, gegeben durch t_a bzw. t_d , nicht vollständig aufgezeichnet werden. Man erhält nur einen mehr oder weniger großen Ausschnitt aus dem zeitlichen Verlauf der VIM(t) bzw. VRM(t).

Bei der Untersuchung der magnetischen Viskosität der Gesteine ist man in besonderer Weise am Langzeitverhalten der viskosen Magnetisierung interessiert. Um die Relation zwischen dem Meßintervall bei der Laboruntersuchung der VIM und der Dauer der Zunahme der VIM im Erdmagnetfeld deutlich zu machen, wird folgender einfacher Fall betrachtet:

In Abb. 2.7.1.a. sei die Häufigkeitsverteilung der Relaxationszeiten $f(\tau)d\tau = \text{const.}$ zwischen $\tau_{\min} = 1 \text{ sec}$ und $\tau_{\max} = 0,7 \cdot 10^6 \text{ a}$ einer Gesteinsprobe angenommen. Aus der formalen Theorie (Kap. 2.3.) folgt, daß diese Verteilung der Relaxationszeiten $f(\tau)d\tau$ zu einer logarithmischen Zunahme der VIM nach einer sprunghaften Feldänderung führt. Diese entspricht einem konstanten Viskositätskoeffizienten. Die in Abb. 2.3.1. dargestellten Abweichungen vom logarithmischen Verlauf der VIM bzw. VRM sollen hier wegen dem willkürlich gewählten $\tau_{\min} = 1 \text{ sec}$ nicht weiter berücksichtigt werden. Die pauschale viskose induzierte Magnetisierungsänderung

während der Messung zwischen 15 sec und 1000 sec ist um einen Faktor 7,32 kleiner als die gesamte pauschale VIM zwischen 1 sec und $0,7 \cdot 10^6$ a.

In Abb. 2.7.1.b. ist die, zur Verteilung der Relaxationszeiten $f(\tau)d\tau$, entsprechende Häufigkeitsverteilung der Energiebarrieren $f(E)dE$ abgebildet. Im Meßintervall von 15 sec bis 1000 sec werden Ummagnetisierungsprozesse mit Aktivierungsenergien E zwischen $E_1(T) = 27,7 \text{ kT}$ ($= 0,69 \text{ eV}$ bei $T_0 = 292 \text{ K}$) und $E_2(T) = 31,9 \text{ kT}$ ($= 0,80 \text{ eV}$ bei T_0) ausgelöst (Kap. 2.6.1.). Der maximalen Relaxationszeit im Teilbild a entspricht die höchste Potentialschwelle $E_2^{\max} = 1,45 \text{ eV}$. Die expliziten Ausdrücke für E_1 und E_2 sind Näherungen (Vgl. Kap. 8.6.). Das Langzeitverhalten der viskosen Magne-

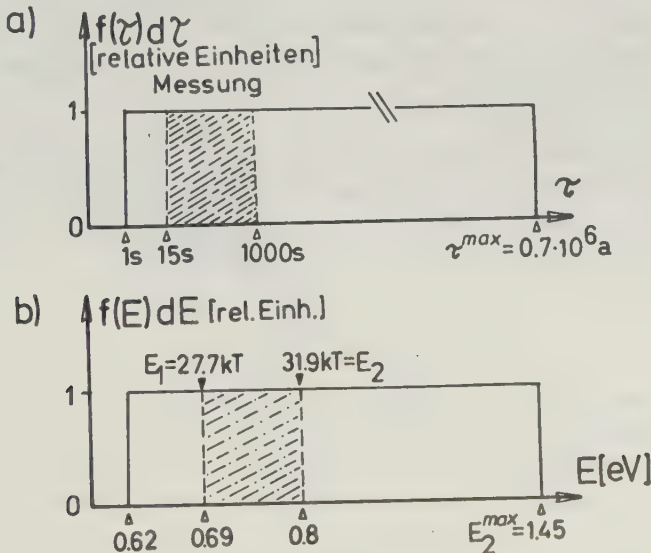


Abb. 2.7.1.a. Verlauf des Relaxationsspektrums $f(\tau)d\tau = \text{const.}$ zwischen 1 sec und $0,7 \cdot 10^6$ a (willkürlich normiert). Das Meßintervall beschränkt sich auf den Zeitraum von 15 sec bis 1000 sec.

b. Zugehörige Verteilung $f(E)dE$ der Energiebarrieren (willkürlich normiert).

tisierung ist hier durch die Verteilung von $f(E)dE$ zwischen 0,8 eV

und 1.45 eV bedingt. In Kap. 2.6.1. wurde gezeigt, daß die Durchführung der Viskositätsmessungen bei höheren Temperaturen, unter gewissen Voraussetzungen, eine Methode darstellt, um das Langzeitverhalten der VIM bzw. VRM zu simulieren. Dazu kann man die Meßtemperatur $T_{\max}$ bestimmen, die ausreicht, um innerhalb von 1000 sec das gesamte Relaxationsspektrum zu aktivieren. Bei $T_{\max}$ soll $E_2 = 31.9$ kT den Wert $E_2^{\max} = 1.45$ eV annehmen. Daraus erhält man $T_{\max} = 528$ K. Für die praktische Messung genügt aber bereits eine geringere Temperatur $T < T_{\max}$, da die Höhe der Potentialschwelle E selbst eine Funktion der Temperatur ist und mit steigender Temperatur abnimmt. In Gl. (12) wird dieser Sachverhalt durch die Abnahme von $j_s(T)$ und $h_c(T)$ (Vgl. Kap. 2.6.1.) explizit dargestellt. Bei Mehrbereichsteilchen ist die Temperaturabhängigkeit der Potentialschwellen von der Temperaturvariation der Kristallanisotropie und der Spannungsanisotropie abhängig (Vgl. außerdem Kap. 2.6.1.b.).

Eine wesentliche Aufgabe der Untersuchung der viskosen Magnetisierung der Gesteine ist der Nachweis, ob der im Laborexperiment gefundene Wert von S_a (bzw. S_d) für das Langzeitverhalten der VIM (bzw. VRM) gültig ist.

3. Titanomagnetite und Titanomaghemite

Die magnetischen Eigenschaften der Gesteine werden hauptsächlich von den ferrimagnetischen Eisen-Titan-Oxiden und deren Alterationsprodukten bestimmt. Eine übersichtliche Darstellung ihrer Zusammensetzung bildet das ternäre System mit den Komponenten FeO , Fe_2O_3 und TiO_2 (Abb. 3.1.). Eine besondere Bedeutung in diesem System besitzt die Mischreihe der Titanomagnetite $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ mit $0 \leq x \leq 1$ zwischen den Endgliedern Magnetit (Fe_3O_4) und Ulvöspinell (Fe_2TiO_4).

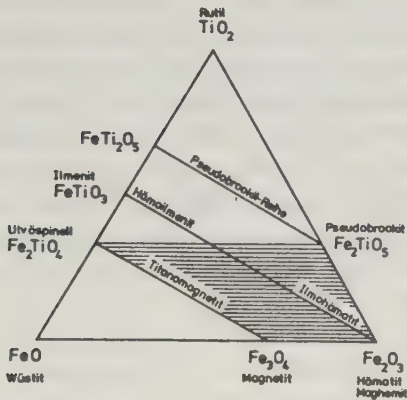


Abb. 3.1. Das ternäre System mit den wichtigsten Mineralien und Mischreihen. Im schraffierten Gebiet liegen die Titanomaghemite (aus Bleil, 1973).

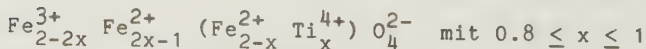
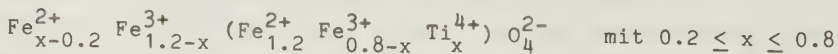
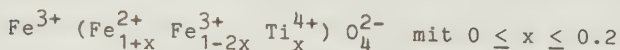
Die kubisch flächenzentrierte Spinellstruktur der Titanomagnetite ist für Abweichungen von der stöchiometrischen Kationenbesetzung und Substitution der Kationen außerordentlich empfänglich. Unter natürlichen Bedingungen bilden sich bei der Tieftemperaturoxidation ($T < 300^\circ\text{C}$) Leerstellen im Gitter. Man bezeichnet diese nichtstöchiometrischen Derivate $(\text{Fe}, \text{Ti}, \square)_3\text{O}_4$ ($\square$ = Leerstelle) mit einem Kation/Anion-Verhältnis $< 3/4$ als Titanomaghemite. Die Neutralität des Gitters läßt sich bei der Oxidation nur aufrecht erhalten, wenn sich das Verhältnis $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ändert. Der Bruchteil der Fe^{2+} -Ionen, die im Lauf der Alteration zu Fe^{3+} oxidiert werden, bezogen auf die ursprünglich vorhandenen Fe^{2+} -Ionen heißt Oxidationsgrad z :

$$z = \frac{\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+} \text{ urspr.}} \quad (0 \leq z \leq 1)$$

Die reale Zusammensetzung der Titanomagnetite bzw. Titanomaghemitite ist häufig durch die Substitution der Kationen Fe^{2+} , Fe^{3+} durch Al^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , etc. gekennzeichnet.

Diese Vielfalt der Spinelle ist auf strukturelle Charakteristika zurückzuführen. Im Hinblick auf die Diffusionsvorgänge im Spinell seien sie kurz vorgestellt. Die Elementarzelle der Spinelle mit kubisch flächenzentrierter Geometrie besteht aus 8 Formeleinheiten mit der allgemeinen Formel $\text{Me}^{2+}_2\text{Me}^{3+}_2\text{O}_4^{2-}$ (Me = Metallkation). Die 32 Anionen bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung und umschließen dadurch 96 Lücken. Die 24 Kationen können zwei Arten von Gitterplätzen besetzen, nämlich die tetraedrisch koordinierte Punktlage (64 sogenannte A-Plätze) oder die oktaedrisch koordinierte Punktlage (32 B-Plätze). Während die Anionen eine strenge Schichtfolge aufweisen, besitzen die Kationen bezüglich ihrer Verteilung gewisse Freiheitsgrade und bilden deshalb Kationfehlbesetzungen und Fehlorderungen aus (Preisinger, 1983).

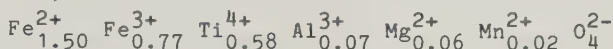
Die Kationverteilungen in den stöchiometrischen Titanomagnetiten können je nach dem Titangehalt x in folgende Klassen eingeteilt werden (Banerjee et al., 1967):



wobei die Klammern üblicherweise Kationen auf B-Plätzen umschließen. Diese Verteilung wird bei den natürlichen Titanomaghemititen von einer Kation-Defekt-Struktur (Leerstellen) und durch den Einbau von Fremdatomen überlagert.

4. Herstellung und Eigenschaften der synthetischen Proben

Die Auswahl der synthetischen Proben erfolgte mit dem Ziel, die viskosen Phänomene von tholeiitischen Basalten auf der Basis ihrer Zusammensetzung und ihres Oxidationsgrades zu deuten. Petersen et al. (1979) ermittelten für die ursprüngliche Zusammensetzung der ozeanischen Titanomagnetite einen Mittelwert mit erstaunlich geringen Abweichungen (Vgl. Kap. 8.1. und 8.3.):



Dieses Ergebnis bildete den Hintergrund für die Synthese von Al-Mg-dotierten Titanomagnetiten durch Appel & Moll (1980). Neben diesen Proben, die zur Verfügung standen, wurden nicht dotierte Titanomagnetite hergestellt, sodaß zwei Probenserien untersucht werden konnten:

a. Reine Titanomagnetite $\text{Fe}_{3-x} \text{Ti}_x \text{O}_4$ mit $0 \leq x \leq 0.60$

b. Al-Mg-dotierte Titanomagnetite $\text{Fe}_{3-x-y-z} \text{Ti}_x \text{Al}_y \text{Mg}_z \text{O}_4$

mit $x = 0.62$ und $0.04 \leq y \leq 0.16$; $0.025 \leq z \leq 0.10$, sowie eine nur Mg-dotierte Probe mit $z = 0.20$

Die Synthese der Titanomagnetit-spinelle geschieht durch ein Sinterverfahren bei 1300°C und unter einer kontrollierten Gasatmosphäre (Bleil, 1973; Appel & Moll, 1980). Entsprechend der gewünschten Zusammensetzung werden Fe_2O_3 und TiO_2 gemischt und in Form von gepreßten Zylindern in einem gasdichten Ofen erhitzt. Eine homogene Spinellphase entsteht, wenn der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} im Gleichgewicht mit dem Eisen/Titanverhältnis des gewünschten Spinells ist. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, dann tritt gleichzeitig neben dem Titanomagnetit eine oxidierte Phase (Hämoilmenit) bzw. eine reduzierte Phase (Wüstit) auf. Die Einstellung des Sauerstoffpartialdrucks erfolgt durch das Gasgemisch CO_2/H_2 . Auf diese Weise erhält man kompakte, polykristalline Proben, deren Homogenität optisch mit dem Erzmikroskop, sowie durch Messung der

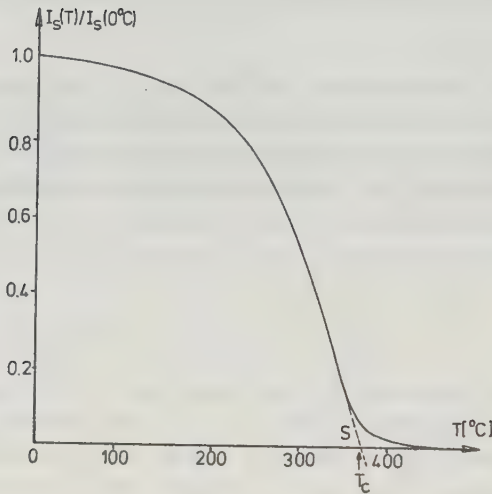


Abb. 4.1. Beispiel für die Bestimmung der Curietemperatur T_C (Probe TM36). Die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung $I_s(T)$ wird mit einer Pendelwaage im Feld von 796 kA/m gemessen. Die Curietemperatur T_C ergibt sich aus der Projektion des Schnittpunktes S auf die Temperatur-Achse. Den Schnittpunkt S erhält man, indem man die Tangente am steilsten Abschnitt der $I_s(T)$ -Kurve mit der Tangente an die $I_s(T)$ -Kurve für $T > T_C$ schneidet. Der Verlauf der gemessenen $I_s(T)$ -Kurve für $T > T_C$ wird durch das paramagnetische Verhalten der Probe und der unmittelbaren Umgebung (Probenhalter oder Gesteinsmatrix) bestimmt.

$I_s(T)$ -Kurve (Vgl. Abb. 4.1.) und röntgenographische Untersuchungen (Debye-Scherrer-Aufnahmen) kontrolliert wurde. Tabelle 4.1. gibt eine Übersicht über die wichtigsten Daten der synthetischen Proben, ergänzt durch die Messungen von Appel & Moll (1980) an den Al-Mg-dotierten Proben. Neben der chemischen Zusammensetzung ist auch eine Kurzbezeichnung der Proben angegeben, die weiter verwendet wird.

Zusammensetzung (Abkürzung)	$T_c [^{\circ}\text{C}]$	$a_0 [\text{\AA}]$	$G [\text{\AA}^2 \text{ kg}^{-1} \text{***}]$ bei 20°C	$H_c [\text{A/m} \text{**}]$
Fe_3O_4 (TM 0)	598	8,392	90	320
$\text{Fe}_{2.88}\text{Ti}_{0.12}\text{O}_4$ (TM 12)	558	8,401	80,1	500
$\text{Fe}_{2.76}\text{Ti}_{0.24}\text{O}_4$ (TM 24)	445	8,422	68,4	750
$\text{Fe}_{2.64}\text{Ti}_{0.36}\text{O}_4$ (TM 36)	371	8,437	53,5	450
$\text{Fe}_{2.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_4$ (TM 48)	251	8,456	37,6	600
$\text{Fe}_{2.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_4$ (TM 60)	154	8,472	29,6	700
$\text{Fe}_{2.315}\text{Ti}_{0.62}\text{Al}_{0.04}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_4$ (AMTM 4/2.5)	124*	8,475*	21,3	400
$\text{Fe}_{2.25}\text{Ti}_{0.62}\text{Al}_{0.08}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$ (AMTM 8/5)	104*	8,469*	16,5	600
$\text{Fe}_{2.12}\text{Ti}_{0.62}\text{Al}_{0.16}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_4$ (AMTM 16/10)	74*	8,456*	11,4	300
$\text{Fe}_{2.18}\text{Ti}_{0.62}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_4$ (MTM 20)	136*	8,472*	14,6	500

*** Die Absolutwerte der Sättigungsmagnetisierung wurden auf den, von Akinoto et al. (1957) gemessenen Wert für Magnetit bezogen.

** Die angeführten Werte geben aufgrund der Meßungenauigkeit mit dem verwendeten Koerzimeter nur grobe Anhaltspunkte über H_c .

* Diese Werte wurden der Arbeit von Appel & Moll (1980) entnommen.

Tab. 4.1. Zusammenstellung der wichtigsten Daten der untersuchten synthetischen Proben mit T_c = Curietemperatur, a_0 = Gitterkonstante, $G = I_s / \rho$ = spezifische Sättigungsmagnetisierung (ρ = Dichte), H_c = Koerzitivkraft.

5. Meßaufbau

5.1. Durchführung des Schaltexperiments

Der Meßablauf ist durch das Schema der Abb. 2.1.1. definiert. Nach dem Wechselfeld-Entmagnetisieren wird die Probe zur Abschirmung des äußeren Magnetfeldes in einem μ -Metallbehälter zur Meßapparatur gebracht. Die Wartezeit t_1 wird im wesentlichen durch das Aufheizen auf die Meßtemperatur nach dem Entmagnetisieren bestimmt.

Abb. 5.1.1. gibt einen Überblick über den Meßaufbau. Die Meßanordnung bestehend aus den Feldspulen, dem Heizsystem, in dem die Probe erhitzt wird und dem Magnetometer (Förstersonden) befindet sich im Nullfeld eines Helmholtzspulensystems. Die statische Kompensation des Erdmagnetfeldes wurde bis $\pm 8 \cdot 10^{-3}$ A/m ($= \pm 10^{-4}$ Oe) vorgenommen. Die Zugfeldspulen werden mit einem Konstanter Typ Gossen 34G60R5,5 gespeist. Die Stromkonstanz ist mit $\Delta I/I_0 = 10^{-5}$ angegeben. Allerdings ist diese Stromkonstanz nur zu erreichen, wenn in Serie zur niederohmigen Last der Helmholtzspulen ($R_{\text{spule}} < 10 \Omega$) zusätzlich ein Ohm'scher Widerstand ($R = 30 \Omega - 50 \Omega$) geschaltet wird.

Die Magnetisierung der Probe wird mit Förstersonden in der Differenzanordnung gemessen. Dabei bilden zwei Förstersondenpaare eine sogenannte Vierpunktanordnung (Abb. 5.1.1.). Die Ausgangsspannung des Oerstedmeters stellt das Meßsignal dar. Die Anordnung der Sonden ist senkrecht zum Zugfeld H_e . Dadurch wird das unmittelbar in den Sonden induzierte Signal beim Ein- und Ausschalten von H_e minimiert. Außerdem bleibt die Empfindlichkeit der Sonden bei den Zuständen Feld-ein oder Feld-aus exakt gleich (Förster, 1955).

Im folgenden wird die Frage diskutiert, ob das von den Förstersonden selbst erzeugte Magnetfeld den Verlauf der Nachwirkung beeinflusst. Das Wechselfeld der Förstersonden mit einer Frequenz von

10 kHz löst nach jeder halben Schwingung Relaxationsvorgänge mit einem $\tau_{\max} = 5 \cdot 10^{-5}$ sec in entgegengesetzter Richtung in der Probe aus.

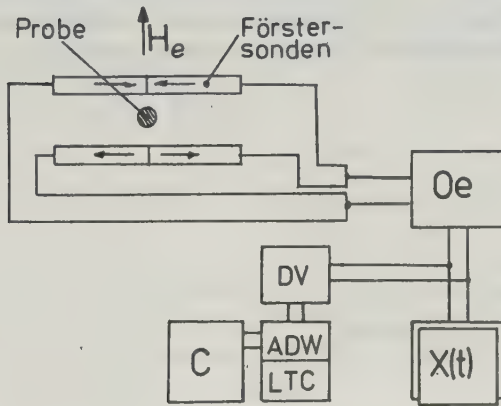


Abb. 5.1.1. Meßaufbau beim Schaltexperiment. Die Registrierung der viskosen Magnetisierung erfolgt mit Förstersonden in der Vierpunktanordnung. Schematisch dargestellt ist die analoge (X(t)-Schreiber) und die digitale (Laborcomputer (C)) Aufzeichnung des Meßsignals nach dem Oerstedmeter (OE). Die Ansteuerung des Analog-Digital-Wandlers (ADW) geschieht mit der programmierbaren Line-Time-Clock (LTC). Vorgesaltet ist ein Differenzverstärker (DV), um die Ausgangsspannung des Oerstedmeters dem Eingangsspannungspegel des ADW anzupassen.

Die Relaxation im Zugfeld H_e bzw. im Nullfeld während t_a bzw. t_d wird von diesen kurzperiodischen Prozessen überlagert. Davon wird jedoch der magnetisch träge Bereich des Spektrums mit $\tau \geq 1$ sec nicht beeinflusst.

Die Aufzeichnung des Signals geschieht durch eine analoge Registrierung mit einem X(t)-Schreiber (Typ Linseis LS4) und digital mit

Hilfe eines Laborcomputers. Das Verhältnis der zeitlich veränderlichen Magnetisierungen zur konstanten Magnetisierung, also VIM/I_0 bzw. VRM/I_r (Vgl. Gln. (1) und (2)) ist in der Regel klein. Damit die viskosen Magnetisierungsänderungen bei einer hohen Auflösung mit dem $X(t)$ -Schreiber registriert werden können, müssen die Konstantanteile I_0 bzw. I_r kompensiert werden. Die dadurch entstehende Datenlücke zwischen 1 sec und 15 sec (diese Zeit ist notwendig, um das Ausgangssignal der Förstersonden zu kompensieren) kann durch die digitale Meßwerterfassung überbrückt werden.

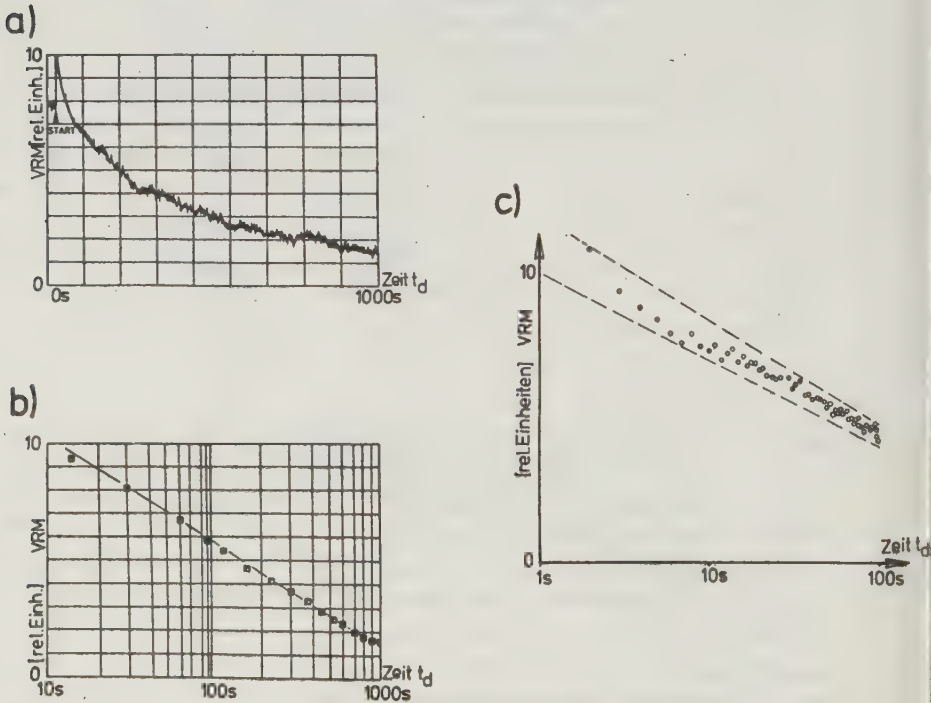


Abb. 5.1.2. Registrierbeispiele für die $VRM(t)$: a. Aufzeichnung des Signals mit dem $X(t)$ -Schreiber. b. $VRM(t)$ im logarithmischen Zeitmaßstab. c. Meßwerte aus der digitalen Registrierung (1 sec - 100 sec).

Das Oerstedmeter registriert dazu die volle Magnetisierungsänderung $I(t) = I_0 + VIM$ bzw. $I(t) = I_r - VRM$ bei einer geringen Empfindlichkeit. Dabei wird das Signal digital aufgezeichnet. Die Ablesegenauigkeit der Analogregistrierung beträgt $\pm 1\text{mm}$. Dem entspricht ein Fehler $\Delta t = \pm 3 \text{ sec}$ bei einem Vorschub von 20 mm/min . Der Startimpuls der Line-Time-Clock (LTC) an den AD-Wandler erfolgt mit einem maximalen Fehler von $\pm 0,5 \text{ sec}$.

Abb. 5.1.2. zeigt ein Registrierbeispiel der verschiedenen Systeme für die Abnahme der VRM(t).

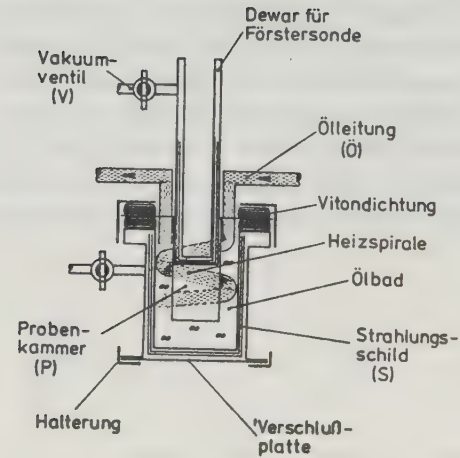
5.2. Heizsystem

An das Heizsystem sind folgende Forderungen zu stellen:

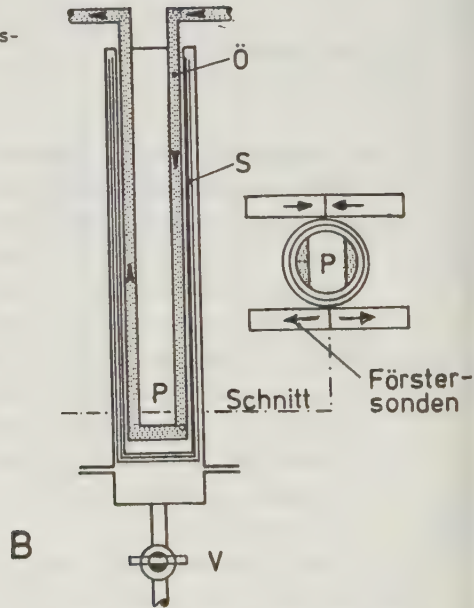
1. kein magnetisches Störfeld;
2. sehr hohe Temperaturkonstanz im Bereich von $0,1^\circ\text{C}$. Die zeitlichen Schwankungen $(dI_0/dT) \cdot \Delta T$ der induzierten Magnetisierung I_0 werden der VIM bzw. VRM überlagert. Durch die Temperaturschwankung ΔT um den Wert T werden nach Gl. (5) im Relaxationsverlauf die Prozesse $\gamma \pm \Delta\gamma$ dann nicht zeitlich, sondern thermisch getriggert;
3. thermische Abschirmung der Förstersonden;
4. minimale Abmessungen des Ofens.

Um diesen Forderungen zu genügen, wurden zwei Glasöfen entwickelt, die mit Silicon-Öl beheizt werden. Die Heizung besitzt also kein magnetisches Störfeld. Das Öl wird in einem Thermostaten Typ Lauda NS-HT (Temperaturregler: Unicontrol R325) bis maximal 300°C erhitzt. Durch die große Wärmekapazität des Öls kann im Reservoir die Temperatur bis auf $0,01^\circ\text{C}$ konstant gehalten werden. Der Temperaturabfall entlang der thermisch isolierten Ölleitung vom Thermostaten zum Ofen ist gering:

Mit Thermoelementen (Differenzanordnung) wurde eine maximale Tempe-



A



B

Abb. 5.2.1. Schnitt durch die Glasöfen. Wesentlicher Unterschied ist die Dimensionierung der Probenkammer. In der Ausführung A können Proben im üblichen paläomagnetischen Format geheizt werden. Die Besonderheit der Version B liegt darin, daß das Heizrohr im Ofen aus Glas besteht. In der anderen Ausführung (A) wird der Ofen durch eine Cu-Heizspirale, durch die das Öl strömt, erhitzt.

raturdifferenz zwischen Thermostat und Ofen von 1°C bei einer Absoluttemperatur von 300°C gemessen. Diese Messung wurde 30 Minuten nachdem der Thermostat seinen Sollwert der Temperatur (300°C) erreicht hatte, durchgeführt. Die Temperaturschwankung im Ofen liegt im Bereich der Auflösungsgrenze der Thermospannung. Dem entspricht eine Temperaturschwankung unterhalb von $0,5^{\circ}\text{C}$.

Abb. 5.2.1. zeigt einen Schnitt durch die beiden Öfen, die für unterschiedliche Probengrößen ausgelegt sind. Zur Isolierung der Heizkammer dient jeweils ein Vakuumstrahlungsschild, das aus einer Wechsellage von Aluminium- und Kapton-Polyimid-Folien (Dicke $50\text{ }\mu\text{m}$) aufgebaut ist. Dadurch werden die Förstersonden vor einer Erwärmung geschützt. An der Außenseite des Ofens wurden keine Messungen der Temperaturverteilungen vorgenommen. Bei der Registrierung mit Förstersonden konnte in einem Zeitraum von einigen Stunden keine Drift der Ausgangsspannung des Oerstedmeters festgestellt werden.

6. Ausgangszustand der Proben

Die magnetische Viskosität ist eine Größe, die von den Bedingungen vor und während der Messung auf komplexe Weise abhängen kann. Dieser Umstand ist eine Quelle von teilweise unterschiedlichen oder sich widersprechenden Ergebnissen (Zusammenfassende Darstellung bei Dunlop, 1973). In den folgenden Ausführungen werden dazu einige Aspekte dargestellt.

6.1. Vorbehandlung der Proben

Die Vorbehandlung umfaßt die Herstellungsbedingungen, den magnetischen Ausgangszustand (Probe besitzt NRM, TRM, etc.) und damit verknüpft die Entmagnetisierungsbedingungen der Probe. Die Diffusionsnachwirkung hängt in weit stärkerem Maße von den Herstellungsbedingungen ab, als die thermische Nachwirkung. Denn die Abkühlgeschwindigkeit beim Sintern oder Tempern der Probe hat einen großen Einfluß auf die Konzentration von Gitterfehlern, insbesondere von Eigenfehlstellen (Zwischengitteratome, Leerstellen) und Versetzungen im Kristall. Diese Zusammenhänge sind weitgehend erkannt (Skovodkin et al., 1975; Vgl. Kap. 7.1.1.). Weit weniger klar sind die Verhältnisse, inwieweit der Magnetisierungszustand die Messung der VIM bzw. VRM beeinflußt. Die Schwierigkeit bei solchen Untersuchungen liegt darin, daß eine reproduzierbare Ausgangsmagnetisierung (Thermoremanenz TRM oder Anhysteretische Remanenz ARM) gewährleistet sein muß. Tivey & Johnson (1981, 1984) untersuchten dispergierte synthetische Magnetit-Einbereichs- (SD) und Mehrbereichsteilchen (MD), denen sie eine TRM aufprägten. Sie fanden einerseits keine Unterschiede der Viskosität bei verschiedener Orientierung zwischen VIM (bzw. VRM) und TRM. Bei den SD-Proben waren hinsichtlich der Remanenz und des Entmagnetisierungsverfahrens keine Unterschiede der VIM und VRM festzustellen. Dagegen ist das viskose Verhalten der Mehrbereichsteilchen MD sehr differenziert, je nach-

dem, ob die Probe thermisch entmagnetisiert wurde, ob die ursprüngliche Thermoremanenz TRM noch vollständig vorhanden war oder ob sie im Wechselfeld entmagnetisiert wurde. In der genannten Reihenfolge nimmt die Viskosität drastisch ab. Lowrie & Kent (1976) fanden bei Messungen an Proben aus dem Deep Sea Drilling Project (DSDP) ebenfalls eine starke Abnahme der VIM und VRM nach der Wechselfeld-Entmagnetisierung der natürlichen remanenten Magnetisierung (NRM). In diesem Zusammenhang erscheint eine prinzipielle Diskussion der Entmagnetisierungsverfahren angebracht.

6.2. Entmagnetisierungsverfahren

Um einen reproduzierbaren Ausgangszustand der Proben vor Beginn der Schaltversuche zu gewährleisten, ist es notwendig, die Proben vollständig zu entmagnetisieren. In den folgenden zwei Abschnitten werden die Entmagnetisierungsbedingungen der viskosen remanenten Magnetisierung VRM im Wechselfeld bzw. bei thermischer Behandlung der Probe qualitativ beschrieben.

6.2.1. Wechselfeld-Entmagnetisierung

Die Wechselfeld-Entmagnetisierung wird durch den Spitzenwert des Wechselfeldes $\tilde{H}_{\max}$ und die Frequenz ν_0 charakterisiert. Nach der gängigen Vorstellung wird die remanente Magnetisierung I_r mit der Koerzitivkraft H_c entblockt, wenn $\tilde{H}_{\max} > H_c$ ist und das Wechselfeld hinreichend lange auf die Probe einwirkt.

Diese Entmagnetisierungsprozesse sollen im weiteren an einem Spezialfall, nämlich für die viskose remanente Magnetisierung von Einbereichsteilchen genauer untersucht werden. Dazu betrachten wir N Einbereichsteilchen mit dem Volumen v , die zum Zeitpunkt $t = 0$ ein remanentes magnetisches Moment $\vec{M}_{VRM}$ mit der Koerzitivkraft H_c be-

sitzen. Die magnetostatische Wechselwirkung zwischen den Teilchen sei vernachlässigbar. Legt man zum Zeitpunkt $t = 0$ ein äußeres Feld $\vec{H}_e$ antiparallel zum magnetischen Moment $\vec{M}_{\text{VRM}}$ an, dann gilt für die Relaxationszeit τ (Néel, 1949):

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-v \cdot \mu_0 \cdot I_s \cdot H_c \cdot (1 - H_e/H_c)^2 / (8\pi kT)) \quad (15)$$

Nach der Zeit $t = \tau$ hat die Zahl der Teilchen mit dem Moment $\vec{M}_{\text{VRM}}$ bis auf N/e abgenommen. Die restlichen Teilchen haben im Feld H_e die Energiebarriere, gekennzeichnet durch H_c , in Folge von thermischer Agitation überwunden. Löst man Gl. (16) nach H_e auf, dann erhält man explizit die kritische Feldstärke H_e , um $N(1 - 1/e)$ Teilchen während der Zeit $t = \tau$ zu entmagnetisieren:

$$H_e = H_c - \sqrt{8\pi \cdot kT \cdot H_c \cdot \ln(t/\tau_0) / (\mu_0 \cdot v \cdot I_s)} \quad (17)$$

Während der Entmagnetisierungsprozedur läßt sich das äußere Magnetfeld H_e in folgender Form darstellen:

$$H_e = H(t) \cdot \sin(\omega t + \varphi) \text{ und } H(t) = f(t) \cdot \tilde{H}_{\text{max}} \quad (18)$$

mit der Frequenz $\omega = 2\pi \cdot v_0$ ($T_0 = 1/v_0$ = Schwingungsdauer) und dem Phasenwinkel φ . $f(t)$ beschreibt die zeitliche Amplitudencharakteristik des Feldes $H(t)$, normiert auf den Spitzenwert $\tilde{H}_{\text{max}}$. Der gesamte Entmagnetisierungsvorgang ergibt sich aus der Überlagerung von aufeinander folgenden Elementarprozessen, während derer das Feld H_e jeweils ein konstantes Vorzeichen besitzt. Gl. (17) gilt für die Zeit zwischen zwei Nulldurchgängen von $H_e(t)$, d.h. für $t = T_0/2$, wenn für H_e der entsprechende Effektivwert $(H)_{\text{eff}}(t)$ eingesetzt wird. Der Effektivwert berechnet sich aus dem zeitlichen Mittelwert von $H(t)$ während der halben Schwingungsdauer:

$H_{\text{eff}}(t) = 1/\sqrt{2} \cdot H(t)$. Beim elementaren Entmagnetisierungsprozess ist die kritische Feldstärke $H_{\text{eff}}(t)$ mit der Frequenz v_0 gekoppelt. Je höher die Frequenz v_0 ist, umso größer muß $H_{\text{eff}}(t)$ sein, um die gleiche Entmagnetisierungswirkung zu erzielen (Aver'janov, 1967 a,b). Für die vorliegenden Messungen wurde eine Entmagnetisierungsappara-

tur der Fa. Highmoor verwendet. Dieses Gerät liefert ein Wechsel-
feld mit $\tilde{H}_{\max} = 79,6 \text{ kA/m}$ bei einer Frequenz $\nu_0 = 240 \text{ Hz}$. Die Am-
plitudencharakteristik $f(t)$ läßt sich in Form der Anstiegszeit von
 $H(t)$ zwischen $0 \leq H(t) \leq \tilde{H}_{\max}$, sowie durch die Abfallzeit von $H(t)$
getrennt in drei Stufen einteilen (Nähere Angaben des Herstellers
über $f(t)$ stehen nicht zur Verfügung).

6.2.2. Thermische Entmagnetisierung

Gl. (12) gibt für Einbereichsteilchen die Abnahme der Relaxations-
zeit $\tau(T_1)$ gegenüber $\tau(T_0)$ bei Erhöhung der Temperatur von T_0
nach $T_1 > T_0$ an. Bei der thermischen Entmagnetisierung stellt man
die Temperatur T_1 so ein, daß die Zeit t_H ($t_H = \text{Heizzeit}$), in der
sich die Probe auf der Temperatur T_1 befindet, größer als die maxi-
male Relaxationszeit $\tau(T_1) < t_H$ der viskosen Remanenz ist.

Ein Beispiel macht diese Zusammenhänge anschaulich (Dunlop & Hale,
1977): Besitzt die maximale Relaxationszeit der VRM $\tau_{\max}$ bei Raum-
temperatur $T_0 = 20^\circ\text{C}$ den Wert $\tau_{\max} = 10^6 \text{ a}$, dann wird bei der Tem-
peratur $T_1 = 2T_0 \approx 300^\circ\text{C}$ dieser Relaxationsprozess bei $\tau = 100 \text{ sec}$
(mit $\tau_0 = 10^{-10} \text{ sec}$) aktiviert. Dabei wurde sogar der unrealisti-
sche Fall $j_s(T) = h_c(T) = 1$ (Vgl. Kap. 2.6.1.) angenommen. Das Bei-
spiel zeigt, daß die thermische Entmagnetisierung bei entsprechen-
der Wahl der Entmagnetisierungstemperatur T_1 und der Heizzeit t_H
ein effizientes Verfahren zum Beseitigen von viskosen Remanenzen
darstellt (Briden, 1965; Avchyan & Faustov, 1966; Dunlop, 1973; Pu-
llaiah et al., 1975).

Plessard (1971) stellt bei der Messung der Viskositätskoeffizienten
 S_a und S_d nach vorheriger thermischer Entmagnetisierung der natür-
lichen Proben folgendes fest: Der Wert der Viskositätskoeffizienten
 S_a und S_d hängt davon ab, wie groß man die Wartezeit t_1 beim Schalt-
versuch (Abb. 2.1.1.) wählt. Bei einer kurzen Wartezeit $(t_1)_1 \approx 0$
sind die gemessenen Viskositätskoeffizienten größer als nach einer

längeren Wartezeit $(t_i)_2 > (t_i)_1$. Es ergibt sich also eine Abnahme der Absolutbeträge von S_a und S_d mit zunehmender Wartezeit t_i . Eine Deutung dieses Effekts ist noch offen (Vgl. Tivey & Johnson, 1981, 1984; Sporer, 1984).

7. Messungen der Nachwirkung an synthetischen Titanomagnetiten

7.1. Übersicht

Im vorliegenden Kap. 7 werden Messungen der Viskositätskoeffizienten $S_a(T)$ und $S_d(T)$, sowie der irreversiblen Suszeptibilität $\chi_i(T)$ von reinen und Al-Mg-dotierten Titanomagnetiten vorgestellt. Die Messungen dienen zur Bestimmung der Nachwirkungskonstante $S_v(T)$ und zur Untersuchung der Diffusionsnachwirkung.

Die Schaltversuche wurden nach der Wechselfeld-Entmagnetisierung gemäß Abb. 2.1.1. durchgeführt. Das Temperaturintervall reicht von 20°C bis maximal 175°C.

Die synthetischen Proben wurden im kompakten, d.h. nicht dispergierten Zustand gemessen (Vgl. Kap. 7.2.). Der Mehrbereichscharakter dieser polykristallinen Proben ist durch zahlreiche Domänenbeobachtungen an gleichen Materialien (mit der Bitter-Methode) gesichert (Appel, 1980; Soffel et al., 1982, Appel, 1983). Die zylinderförmigen Proben besitzen einen Durchmesser $d = 12$ mm und eine Höhe $h = 4$ mm. Bei der Messung der Viskositätskoeffizienten S_a und S_d wurde das äußere Meßfeld H_e senkrecht zur Zylinderachse, in radialer Richtung des Probenzylinders angelegt.

Die Bestimmung des Entmagnetisierungsfaktors N der Proben kann entweder durch die Messung der Koerzitivkraft H_c und Sättigungsremanenz I_{rs}

$$N = \frac{H_c}{I_{rs}} - 1/\chi_w$$

oder durch die Messung der Anfangssuszeptibilität χ_s

$$N = 1/\chi_s - 1/\chi_w$$

erfolgen (Stacey & Banerjee, 1974; Dunlop, 1984). Dabei ist χ_s die

scheinbare und χ_w die innere (Wahre) Suszeptibilität. In beiden Fällen bereitet die Bestimmung von χ_w erhebliche Schwierigkeiten. Parry (1965, 1980) fand für Magnetit eine empirische Beziehung zwischen χ_w und H_c : $\chi_w \cdot H_c = 4.5 \cdot 10^4$ A/m. Damit erhält man für die Magnetitprobe mit $H_c = 320$ A/m (Vgl. Tab. 4.1.), $\chi_w = 140$. Der Entmagnetisierungsfaktor N_r , senkrecht zur Zylinderachse, wurde durch die Messung der Anfangssuszeptibilität χ_s ermittelt. Mit Berücksichtigung von χ_w ergibt sich $N_r = 0.18$.

Es ist anzunehmen, daß der numerische Wert von $\chi_w \cdot H_c$ materialabhängig ist. Deshalb läßt sich der Entmagnetisierungsfaktor der Probe mit $x > 0$ nur in der Form $N_r + 1/\chi_w$ angeben. Für die restlichen Proben wurden $N_r + 1/\chi_w \approx 0,2$ gemessen.

7.1.1. Zusammenstellung der Desakkomodationsmessungen der reversiblen Suszeptibilität im System $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$

Für die reinen, nicht dotierten Titanomagnetite kann eine Reihe von Messungen der Desakkomodation der Suszeptibilität (Vgl. Kap. 2.6.2.) herangezogen werden.

Walz et al. (1982) untersuchten Relaxationsspektren an Magnetiteinkristallen, polykristallinem stöchiometrischem und nicht stöchiometrischem Magnetit. Im Temperaturbereich von 4 K bis 450 K fanden sie drei Relaxationen mit Maxima bei den Temperaturen $4 \text{ K} < T^I < 35 \text{ K}$, $40 \text{ K} < T^{II} < 130 \text{ K}$ und $200 \text{ K} < T^{III} < 450 \text{ K}$, die entweder elektronischen (T^I , T^{II}) oder ionischen (T^{III}) Sprungprozessen zugeordnet werden können. Abb. 7.1.1.1. zeigt die Hochtemperaturspektren $\Delta r/r$ (Vgl. Gl.(15)) als Funktion der Temperatur. Die Kurvenschar stellt die isochronen (zeitgleichen) Nachwirkungsamplituden bei festem $t_1 = 1 \text{ sec}$ und variablem t_2 (Siehe Legende) dar. Die Relaxationsverteilung hängt entscheidend vom stöchiometrischen Zustand ab: Keine Hochtemperaturrelaxation wird für den stöchiometrischen Einkristall (a) beobachtet. Der nicht stöchiometrische Magnetit (b) zeigt dagegen ausgeprägte Diffusionsprozesse.

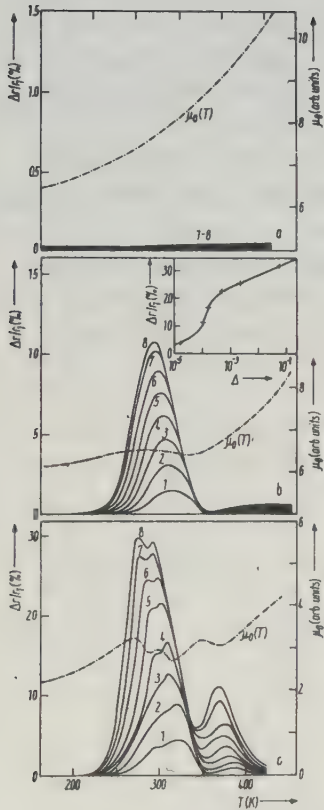


Abb. 7.1.1.1. Hochtemperaturspektren von Magnetit. a. Einkristall b. nicht-stöchiometrische Polykristalle c. nicht-stöchiometrischer Einkristall, aufgetragen ist die Relaxivitätsänderung $\Delta r/r$ als Funktion der Temperatur. Die Kurvenschar 1 - 8 entspricht verschiedenen Isochronen zwischen $t_1 = 1$ sec und $t_2 = 2$ sec (Kurve 1), 4 sec (2), 8 sec (3), 16 sec (4), 32 sec (5), 64 sec (6), 128 sec (7), 180 sec (8). Ebenso eingezeichnet ist der Verlauf der Permeabilität $\mu_0(T)$. Im Bild b. ist die Abhängigkeit von $\Delta r/r$ von der Konzentration Δ der Leerstellen eingefügt (Walz et al., 1982).

Die Ursache für den Peak (T^{III} bei 300 K) sind Sprungprozesse von Fe_B^{3+} und Fe_B^{2+} (B-Plätze) in die oktaedrischen $\square_B$ -Leerstellen (Kronmüller et al., 1974). Es resultiert eine Diffusion der $\square_B$. Dagegen tragen Leerstellen auf A-Plätzen ($\square_A$) nicht zur Nachwirkung bei (Symmetrie!). Für die $\square_B$ -Leerstellendiffusion wurde bei einem $\tau_0 = 2,2 \cdot 10^{-4}$ sec eine Aktivierungsenergie $E = 0.84$ eV (Vgl. Arrhenius-Gl. (5)) gefunden. Im Bild c erscheinen neben dem Peak T^{III} das Maximum $T^{\text{III}'}$ sowie ein weiterer Kationendiffusionsprozess ($T^{\text{II}'}$) bei etwa 380 K. Die Peaks T^{III} und $T^{\text{III}'}$ lassen sich exakt auf die Sprungprozesse von Fe_B^{3+} und Fe_B^{2+} -Kationen zurückführen,

während die Ursache für den Prozess $T^{II'}$ in diesem Zusammenhang noch weitgehend unklar ist (Vgl. Bemerkungen unten). Aus dem Teilbild in Abb. 7.1.1.1.b. folgt schließlich, daß die Reluktivitätsänderung $\Delta r/r$ mit der Konzentration der Leerstellen (Δ) zunimmt.

Weitere Desakkomodationsmessungen an $(Fe, Ti, \square)O_4$ wurden von Knowles (1974), Höhne et al (1975) und Schmidbauer (1982) durchgeführt. Mit zunehmendem Titangehalt x nimmt die Amplitude $\Delta r/r$ (bzw. $\Delta\chi_r/\chi_r$) des Prozesses $T^{II'}$ zu, während sich der Doppelpeak T^{III} ; $T^{III'}$ zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Hier von Interesse ist demnach das Maximum $T^{II'}$, das je nach Titangehalt zwischen 100°C und 160°C auftritt.

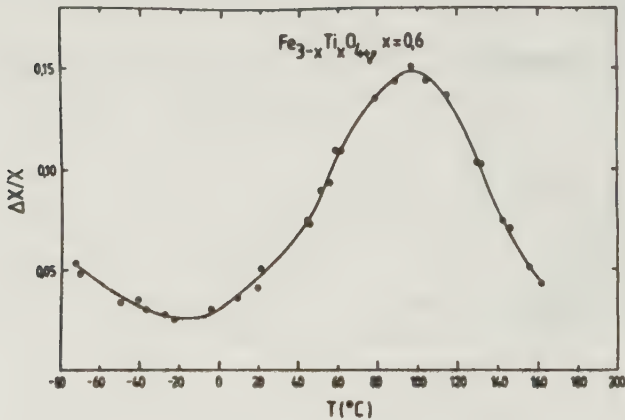


Abb. 7.1.1.2. Nachwirkungsspektrum der reversiblen Suszeptibilität

$\Delta\chi_r/\chi_r = (\chi_r(t_1) - \chi_r(t_2)) / \chi_r(t_1)$ eines TM60 zwischen -80°C und 200°C. Der Doppelpeak T^{III} , $T^{III'}$ liegt unter -80°C. Bei etwa 100°C liegt das Maximum des Diffusionsprozesses $T^{II'}$ (Schmidbauer, 1982).

Abb. 7.1.1.2. zeigt das Nachwirkungsspektrum eines TM60 zwischen -80°C bis 200°C . Schmidbauer (1982) gibt für den Prozess (T^{II}) folgende Interpretation: Die Titanionen auf B-Plätzen (Ti_B) springen in benachbarte $\square_\text{B}$ -Leerstellen, wobei sich zur gleichen Zeit die Eisenionen Fe_B^{2+} und Fe_B^{3+} um Ti_B^{4+} neu anordnen. Die Wechselwirkung zwischen Fe_B^{2+} und Fe_B^{3+} erfolgt durch den Austausch eines Elektrons (Relaxation T^{I}): $\text{Fe}_\text{B}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}_\text{B}^{3+} + \text{e}^-$.

Welche Forderungen lassen sich aus den vorgestellten Desakkommodationsmessungen für die vorliegende Arbeit ableiten?

Mit der Abnahme der Leerstellenkonzentration im Spinell nimmt $\Delta\chi_r/\chi_r$ bzw. $\Delta r/r$ ab. Im stöchiometrischen Spinell ist die Diffusion von $\square_\text{B}$ -Leerstellen nur über die Bildung von Zwischengitteratomen möglich (Fehlstellen vom Frenkel-Typ). Die Zahl n der gebildeten Zwischengitteratome pro cm^3 hängt vom temperaturabhängigen Gleichgewicht $n(\text{T}) \cdot \Delta H_\text{f}(\text{T}) = \text{T} \cdot \Delta S_\text{k}$ ab. Dabei ist $\Delta H_\text{f}(\text{T})$ die Bildungsenthalpie für ein Zwischengitteratom. Die Entropieänderung $\text{T} \cdot \Delta S_\text{k}$ beschreibt die Zunahme der Unordnung im Kristall durch die Bildung von n Frenkelfehlstellen in einem cm^3 . Es wird angenommen, daß die Zahl $n(\text{T})$ der Leerstellen bei den vorliegenden stöchiometrischen Titanomagnetiten so gering ist, daß die "Nachwirkungsamplitude" $\Delta\chi_r/\chi_r$ bzw. $\Delta r/r$ vernachlässigbar ist. Für den Magnetit ist diese Annahme gerechtfertigt (Vgl. Abb. 7.1.1.1.a.). D.h. die oben genannten Diffusionsprozesse liefern keinen wesentlichen Beitrag zur magnetischen Nachwirkung der reinen Titanomagnetite beim Schaltversuch. Diese Annahme hat für die Auswertung folgende Konsequenz: Die viskosen Magnetisierungen der synthetischen nicht dotierten Titanomagnetite werden weitgehend durch die thermische Nachwirkung bestimmt. Die Nachwirkungskonstante ergibt sich aus dem Quotienten der gemessenen Viskositätskoeffizienten S_a bzw. S_d und der irreversiblen Suszeptibilität χ_i (Vgl. Gl. (10)).

7.2. Abhängigkeit der viskosen Magnetisierung vom Dispersionsgrad

Am Beispiel des TM60 ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ mit $x = 0.60$; Tab. 4.1.) wird die Abhängigkeit der Viskositätskoeffizienten S_a und S_d von der Konzentration der magnetischen Teilchen in der nicht-magnetischen Matrix untersucht.

Den Hintergrund für die Messungen bildet die Frage, ob die magnetostatische Wechselwirkung zwischen den Teilchen einen meßbaren Einfluß auf die VIM bzw. VRM besitzt.

Die Teilchenkonzentration - auch als Dispersionsgrad c bezeichnet - läßt sich einfach durch den Gewichtsanteil der magnetischen Substanz an der gesamten Probenmasse von Matrix (Zirkonoxid ZrO_2) und magnetischen Material beschreiben:

$$c = m(\text{TM60}) / (m(\text{TM60}) + m(\text{ZrO}_2))$$
 mit $m = \text{Masse}$.

Ein Teil der kompakten, gesinterten TM60-Proben wurde in der Kugelmühle gemahlen. Durch elektronenmikroskopische Beobachtung des Pulvers wurde eine Streuung der mittleren Korndurchmesser zwischen $2\text{ }\mu\text{m}$ und $80\text{ }\mu\text{m}$ festgestellt. Das gemahlene TM-Pulver wurde mit der entsprechenden Menge des Zirkonoxidpulvers gemischt und in Zylinder mit einem Längen-/Durchmesser Verhältnis $l/d = 2$ gepreßt. Zum Schutz der Proben wurden diese in Glasröhrchen eingefast. Auf diese Weise konnten fünf Proben hergestellt werden, mit einem Dispersionsgrad c zwischen 0.05 und 1.

Die Proben wurden vor der Messung einen Tag lang im Nullfeld gelagert und anschließend bei $\tilde{H}_{\text{max}} = 79,6\text{ kA/m}$ Wechselfeld-entmagnetisiert (Vgl. Kap. 7.3.). Der Schaltversuch wurde mit $t_i = 300\text{ sec}$; $t_a = t_d = 1000\text{ sec}$ bei Raumtemperatur durchgeführt. Das äußere Feld $H_e = 79,6\text{ A/m}$ wurde in axialer Probenrichtung angelegt. Aus den Registrierstreifen des $X(t)$ -Schreibers läßt sich die pauschale Magnetisierungsänderung ΔI_a für die Zunahme und ΔI_d für die Abnahme zwischen $t_{a,d} = 15\text{ sec}$ und $t_{a,d} = 1000\text{ sec}$ entnehmen. Mit einer

Niederfrequenzbrücke (Typ Kappabridge KLY-1, Meßfrequenz = 980 Hz, Feldstärke $H \approx 300$ A/m (3,8 Oe)) wurde die reversible Suszeptibilität χ_z in axialer Richtung der Proben gemessen. Die magnetostatische Wechselwirkung zwischen den Partikeln ist ohne meßbaren Einfluß. Man findet $\chi_z \sim \text{Masse } m$ (TM60) für alle Dispersionsgrade. Damit ist χ_z eine geeignete Bezugsgröße für ΔI_a und ΔI_d .

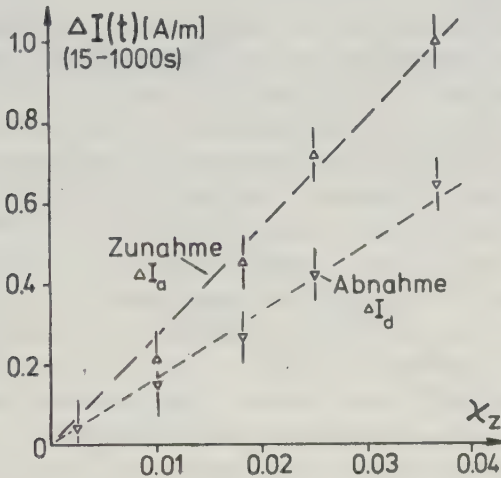


Abb. 7.2.1. Die Magnetisierungsänderungen im Intervall 15 sec - 1000 sec für die Zunahme (ΔI_a) und für die Abnahme (ΔI_d) als Funktion der Suszeptibilität (χ_z) der Proben.

In Abb. 7.2.1. sind die Magnetisierungsänderungen ΔI_a und ΔI_d gegen χ_z aufgetragen. Innerhalb der Fehlergrenzen existiert ein linearer Zusammenhang zwischen ΔI_a bzw. ΔI_d und χ_z . Bei Proben mit kleinem χ_z (entsprechend einem geringen Dispersionsgrad c), ist der Meßfehler allerdings groß. Daraus läßt sich der Schluß ziehen: Die Abnahme von ΔI_a und ΔI_d erfolgt proportional der Masse m (TM60) $\sim \chi_z$ der Proben und hängt nicht von der Konzentration der Teilchen ab. Damit ist erwiesen, daß innerhalb der vorliegenden Meßgenauigkeit und innerhalb der vorliegenden Konzentrationsvariationen die Viskositätskoeffizienten $S_{a,d} = \Delta I_{a,d} / \log(1000/15)$ unabhängig von der Konzentration der magnetischen Teilchen sind. Ein Einfluß der magnetostatischen Wechselwirkung zwischen den Teilchen

auf die Nachwirkung ist hier nicht nachweisbar. Zum gleichen Schluß kommen Tivey & Johnson (1984).

7.3. Viskositätsmessungen an reinen Titanomagnetiten

Die Schaltversuche wurden nach der Wechselfeld-Entmagnetisierung bei $\tilde{H}_{\max} = 79,6$ kA/m (Anstiegszeit der Amplitude des Wechselfeldes von 0 bis $\tilde{H}_{\max}$ beträgt 2 min; Abfallzeit von $\tilde{H}_{\max}$ bis 0 = 2 min) mit $t_i = 300$ sec; $t_a = t_d = 1000$ sec (Abb. 2.1.1.) durchgeführt. Jede Probe wurde in aufeinander folgenden Einzelmessungen bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Es wurde mit der tiefsten Temperatur (20°C) begonnen und dann in Schritten von 10 - 30°C die Temperatur erhöht. Zwischen den einzelnen Meßschritten kühlten die Proben im Nullfeld (5-fach μ -Metallabschirmung) bis auf Raumtemperatur ab. Dann wurden sie (bei Raumtempertur) entmagnetisiert und für den folgenden Meßschritt während t_i auf die nächst höhere Temperatur in der Meßvorrichtung erhitzt. Die Proben wurden zwischen der Meßapparatur, dem μ -Metallschild und Entmagnetisierungsapparatur in einem μ -Metallbehälter transportiert. Zwischen den Messungen wurde die Konstanz des Zugfeldes und die Drift der Förstersonden durch Leerlaufregistrierung mit dem X(t)-Schreiber kontrolliert. Vor Beginn der jeweiligen Messung wurde geprüft, ob die Probe noch eine Restmagnetisierung vom vorhergehenden Meßschritt besitzt. Zusätzlich kann während des Transports der Proben eine remanente oder viskose Magnetisierung eingefangen werden. Die Kontrollmessungen ergeben, daß die Magnetisierung der Proben kleiner 10^{-3} A/m ist. Nach Erreichen der Maximaltemperatur wurde der Schaltversuch bei 20°C wiederholt. Dadurch sollte nachgewiesen werden, ob irreversible chemische Veränderungen der Proben während der Heizperioden auftreten. Dieser Test ergab Abweichungen der VIM bzw. VRM zwischen der Erst- und den Wiederholungsmessungen von maximal 20%. Diese Differenz wird jedoch in erster Linie auf die Meßungenauigkeit der VIM bzw. VRM zurückgeführt.

7.3.1. Ein Beispiel für den zeitlichen Verlauf der Magnetisierung

Abb. 7.3.1.1. zeigt eine Montage von VRM-Kurven der TM24-Probe bei verschiedenen Temperaturen. Charakteristisch für das Abnahmeverhalten

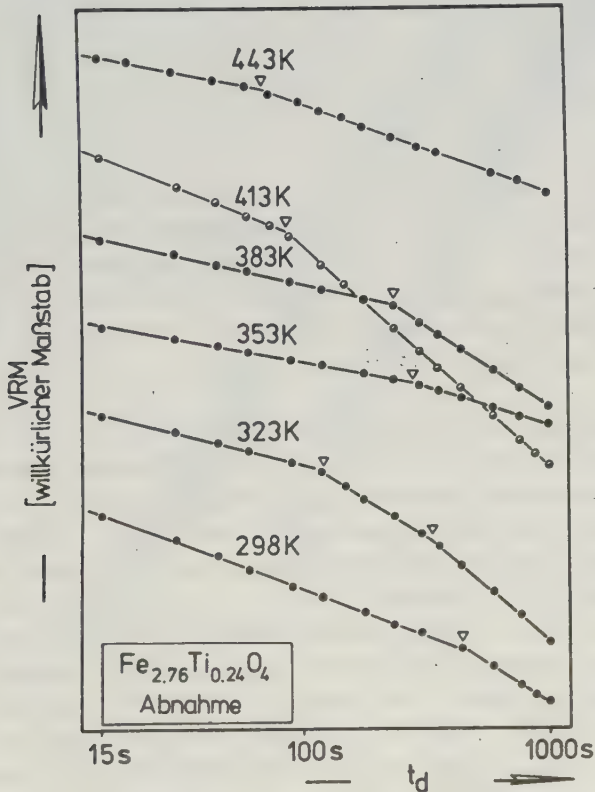


Abb. 7.3.1.1. Montage der VRM-log t_d -Kurven des TM24. Charakteristisch sind die Knicke (kinks: ∇) im Magnetisierungsverlauf. Die kink-Zeiten t_k nehmen mit steigender Temperatur ab.

ten (und analog für die Zunahme, Vgl. Abb. 7.3.2.2.) der viskosen Magnetisierung ist, daß innerhalb des Registrierfensters, hier von 15 sec bis 1000 sec die Viskositätskoeffizienten nicht konstant

sind. Im logarithmischen Zeitmaßstab läßt sich die Viskositätskurve durch zwei oder mehrere Geraden annähern, für die jeweils S_a^i und $S_d^i = \text{const.}$ ($i = 1, 2, 3$) erfüllt ist. Die Änderung der Steigung geschieht innerhalb kurzer Zeit. Man spricht deshalb von einem Knick (engl. kink) in der Magnetisierungskurve und bezeichnet diesen Zeitpunkt als kink-Zeit t_k .

7.3.2. Messung der irreversiblen Suszeptibilität

Die irreversible Suszeptibilität χ_i erhält man nach Gl. (13) aus der Differenz von totaler (χ_t) und reversibler (χ_r) Suszeptibilität (Vgl. Abb. 2.6.1.1.). χ_t entspricht der Steigung der Tangente an die Magnetisierungskurve $I(H)$ bei H_e . χ_r ergibt sich aus der mittleren Steigung der Rayleigh-Schleife (RS) zwischen $H_e - \Delta H$ und H_e . Dabei ist ΔH die Aussteuerung der RS.

Aufgrund der geringen Koerzitivkraft H_c (Vgl. Tab. 4.1.) der vorliegenden Proben können die Neukurve und die Rayleigh-Schleife nur durch eine zusätzliche Verbesserung der Meßgenauigkeit voneinander getrennt werden. Die Einstellgenauigkeit des äußeren Feldes H und die Ablesegenauigkeit der Magnetisierung I sollten besser als $1/1000$ des jeweiligen Maximalwertes von I und H sein. Zur H - und I -Messung werden zwei Digitalvoltmeter mit μV -Auflösung verwendet. Es wird der Spannungsabfall über der Spule und die Ausgangsspannung der Oerstedmeter gemessen. Die Magnetisierungskurve und die Rayleigh-Schleife werden Punkt für Punkt durchfahren. Das Feld H wird dabei manuell eingestellt. Die Differenz zwischen der Neukurve und der Rayleigh-Schleife (RS) ist umso kleiner, je kleiner die Aussteuerung ΔH der RS ist. Deshalb wurde $\Delta H = 11 \text{ A/m} \approx 1/7 \cdot H_e$ im Vergleich zu $H_e = 79,6 \text{ A/m}$ relativ groß gewählt.

Abb. 7.3.2.1. zeigt für die Probe TM36 die wichtigsten Ausschnitte der Magnetisierungskurve zur Bestimmung der reversiblen und der totalen Suszeptibilität. Im 1. Quadranten der Hysterese ($I, H > 0$)

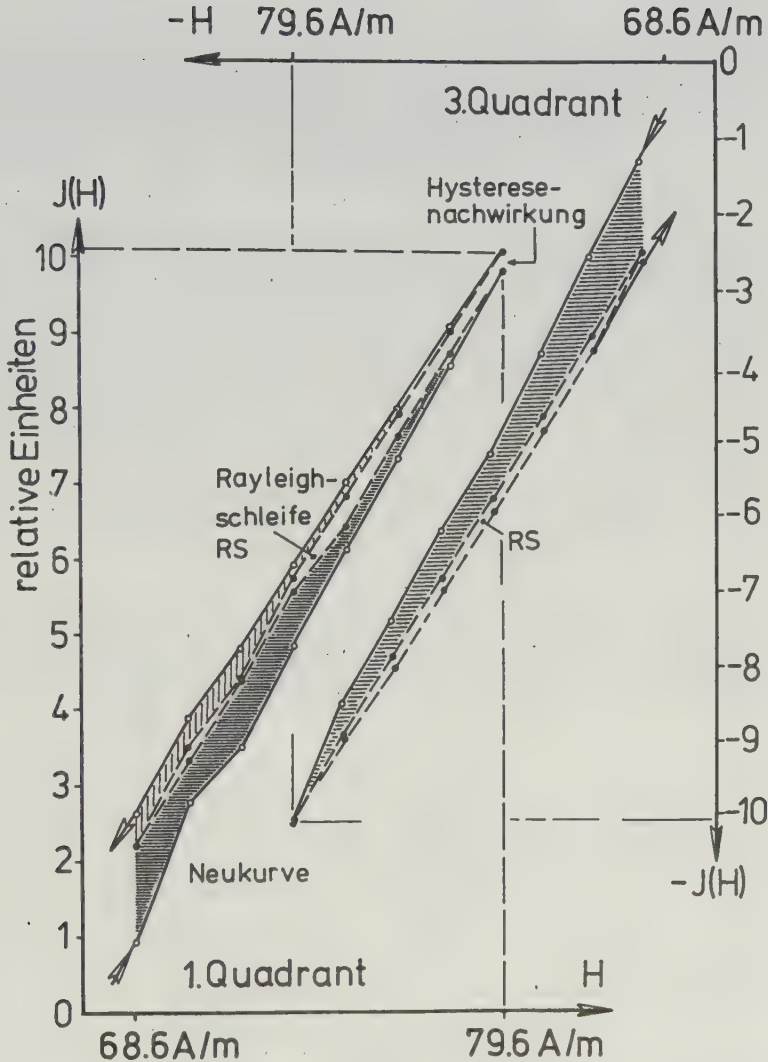


Abb. 7:3.2.1. Magnetisierungskurven von TM36 im Bereich der Rayleigh-Schleifen im 1. Quadranten (links unten) und im 3. Quadranten (rechts oben) der Hysteresekurve. Durch die Querschraffur ist jeweils die Differenz zwischen der Magnetisierungskurve und der Rayleigh-Schleife gekennzeichnet. Im 1. Quadranten ($I, H > 0$) erhält man keine geschlossene Rayleigh-Schleife: Wenn der Magnetisierungswert $I(H = 79,6 \text{ A/m})$ nach Durchlaufen der Schleife zum 2. Mal gemessen wird, tritt eine Differenz zur Erstmessung auf. Diese Verschiebung entsteht durch die Hysteresenachwirkung. Die gleiche Beob-

achtung wird am unteren Ende der Rayleigh-Schleife gemacht. Wird das Feld H nach 0 zurückgeregt, dann wird ebenfalls wieder eine Verschiebung gegenüber dem oberen Ast der Rayleigh-Schleife sichtbar (markiert durch die Längsschraffur). Im 3. Quadranten ($I, H < 0$) ist die Schleife geschlossen. In diesem Fall ist die Hysteresenachwirkung vernachlässigbar.

ist auffallend, daß keine geschlossene Rayleigh-Schleife erhalten wird. Die Öffnung der RS entsteht durch die Nachwirkung der Magnetisierung während der Registrierung der Schleife. Dieser Effekt wird als Hysteresenachwirkung bezeichnet. Die Magnetisierung I ist nicht nur eine Funktion des äußeren Feldes H , sondern nach einer Feldänderung auch zeitabhängig: $I(H, t)$. Der zeitliche Verlauf der Magnetisierung ist allerdings komplizierter als beim Schaltversuch, weil das Magnetfeld während der Messung von $I(H)$ nicht konstant ist. Je langsamer die Rayleigh-Schleife durchfahren wird, umso größer wird die Kluft am oberen Punkt bei H_e .

Sei χ_1 die irreversible Suszeptibilität ohne den Einfluß der Hysteresenachwirkung, dann folgt, daß die gemessene irreversible Suszeptibilität χ_{1N} (mit Hysteresenachwirkung) größer als χ_1 ist.

Sei die Meßdauer t_d definiert als die Zeitspanne zwischen dem Beginn der Messung der Neukurve und dem Zeitpunkt, an dem die Rayleigh-Schleife vollständig durchlaufen wurde. Nimmt die Meßdauer t_d ab, dann strebt χ_{1N} gegen χ_1 . Führt man die Messung von χ_t und χ_r mehrmals durch, wobei sich die einzelnen Messungen nur durch eine zunehmende Meßdauer t_d unterscheiden, dann ergibt sich aus den verschiedenen Messungen ein Anstieg von $\chi_{1N}(t_d)$ mit t_d . Trägt man $\chi_{1N}(t_d)$ gegen die Meßdauer t_d auf, dann erhält man durch die Extrapolation der Kurve $\chi_{1N}(t_d)$ für $t_d \rightarrow 0$ den Wert von χ_1 .

Die praktische Durchführung dieses Verfahrens bereitet jedoch einige Schwierigkeiten: Durch die manuelle Einstellung der Feldstärke - die Rayleigh-Schleife wird durch 15 Meßwerte (Vgl. Abb. 7.3.2.1.) festgelegt - beträgt die minimale Meßdauer t_d bereits etwa 5 min.

Daraus folgt, daß der Verlauf von $\chi_{iN}(t_d)$ für $0 < t_d < 5$ min nicht registriert werden kann. Die Extrapolation von $\chi_i(t_d)$ für $t_d \rightarrow 0$ erscheint zweifelhaft. Dieses Verfahren wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

Die Messung der irreversiblen Suszeptibilität ist noch an einer weiteren Stelle der Hysterese möglich. Die Hysterese ist, mit Ausnahme des Anfangsteils der Neukurve, punktsymmetrisch zum Ursprung des I-H-Diagramms. Das bedeutet, daß die reversible und die totale Suszeptibilität beim gleichen Betrag der Feldaussteuerung H im 1.

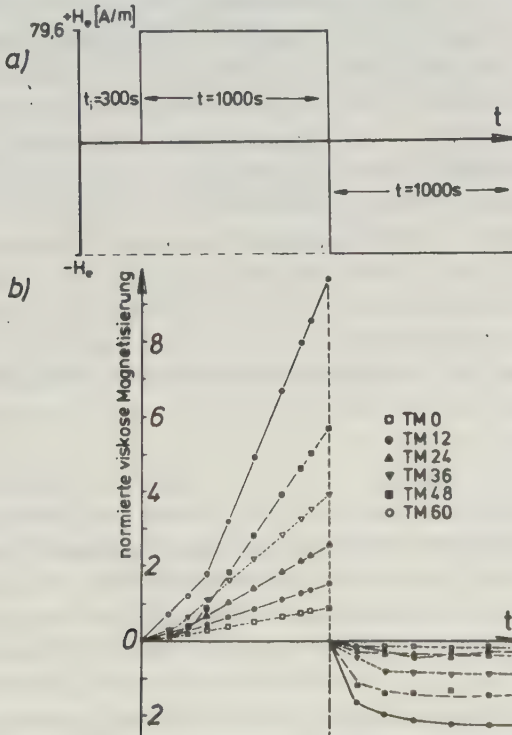


Abb. 7.3.2.2. Verlauf der viskosen induzierten Magnetisierung VIM der Titanomagnetitserie nach dem Einschalten des Feldes H_e und nach dem Umpolen von H_e . a. Feldverlauf $H_e(t)$. b. VIM(t).

und im 3. Quadranten identisch sind. In Abb. 7.3.2.1. ist im oberen Teil wieder nur ein Ausschnitt der Magnetisierungskurven im 3. Quadranten - nach dem Vorzeichenwechsel von I und H - dargestellt. Die Rayleigh-Schleife ist in diesem Fall geschlossen. Dies läßt darauf schließen, daß die zeitliche Änderung der Magnetisierung durch die Hysteresenachwirkung nach dem Umpolen des Feldes H geringer ist als im 1. Quadranten.

Dieses Phänomen kann durch einen modifizierten Schaltversuch demonstriert werden. Dabei wird das äußere Feld H_e nach der Zeit t_a nicht ausgeschaltet, wie beim Grundversuch (Abb. 2.1.1.), sondern von $+H_e$ nach $-H_e$ umgepolt. Die viskosen induzierten Magnetisierungen vor und nach dem Umpolen von H_e lassen sich unmittelbar vergleichen. In Abb. 7.3.2.2.a. ist der Feldverlauf im abgeänderten Schaltversuch aufgezeichnet. Die Proben wurden vor Beginn der Messung wieder Wechselfeld-entmagnetisiert ($\tilde{H}_{\max} = 79,6 \text{ kA/m}$). Die Ergebnisse der viskosen induzierten Magnetisierung für die Titanomagnetite sind in Abb. 7.3.2.2.b. aufgetragen. Der Anstieg der VIM ist nach dem Umpolen von H_e deutlich schwächer als nach dem Einschaltvorgang (Vgl. Creer et al., 1970). Die unterschiedliche Ausprägung der Hysteresenachwirkung im 1. und 3. Quadranten läßt sich mit dem Verhalten der VIM in obigen Schaltversuchen erklären. Dieser Effekt wurde ausgenutzt, um χ_i möglichst ohne Nachwirkungseinflüsse zu messen.

Analog zu Abb. 7.3.2.1. wurden bei allen Proben die Rayleigh-Schleifen durch sieben äquidistante Schritte des Magnetfeldes zwischen H_e und $H_e - \Delta H$ im 3. Quadranten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.3.2.3. als Funktion der Temperatur aufgetragen. Festzustellen ist ein Anstieg von χ_i vom TM0 (reiner Magnetit) zum TM60 bei Raumtemperatur. Die unterschiedlich starke Änderung von χ_i mit der Temperatur vom Magnetit zum TM60 kommt durch die Abnahme der Curietemperatur zustande. Der stetige Verlauf der totalen Suszeptibilität $\chi_t(T)$ in Abb. 7.3.2.3.b. zeigt bei allen Proben den relativen Anstieg zum Hopkinson-Peak auf.

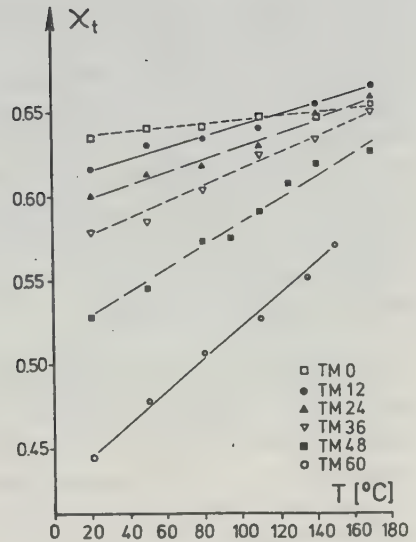
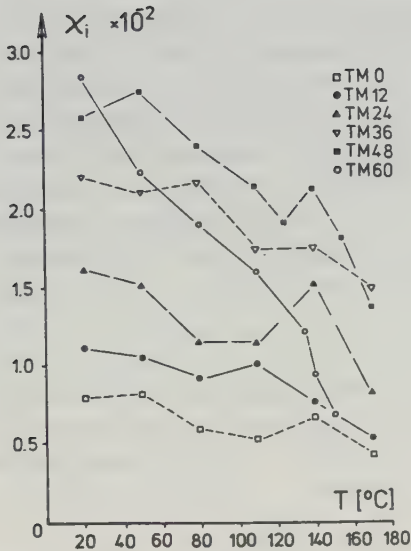


Abb. 7.3.2.3.a. Temperaturabhängigkeit der irreversiblen Suszeptibilität χ_i .
b. Die totale Suszeptibilität χ_t als Funktion der Temperatur.

7.3.3. Temperaturabhängigkeit der Nachwirkungskonstanten S_v

Die Nachwirkungskonstante S_v erhält man nach Gl. (10) aus den Viskositätskoeffizienten S_a bzw. S_d und der irreversiblen Suszeptibilität χ_i (Vgl. Bemerkungen in Kap. 7.1.1.). Dabei ist zu beachten: Der zeitliche Verlauf der viskosen Magnetisierung VIM bzw. VRM während der Meßdauer kann, abweichend von Gln. (3), nicht durch einen festen Viskositätskoeffizienten S_a bzw. S_d beschrieben werden. Aus den Abb. 7.3.1.1. und 7.3.2.2. geht hervor, daß sich bei Darstellung der Meßwerte im logarithmischen Zeitmaßstab, mehrere Zeitabschnitte mit unterschiedlicher Zuwachs- bzw. Abnahmerate der viskosen Magnetisierung unterscheiden lassen. Im wesentlichen teilt sich das Registrierintervall bis t_a , $t_d \leq 1000$ sec in zwei Zeitabschnitte auf, innerhalb derer die Viskositätskoeffizienten jeweils

konstant sind. Sei S_a^1 der Viskositätskoeffizient im ersten Abschnitt und S_a^2 die Steigung der VIM im zweiten Abschnitt (analog sind S_d^1 und S_d^2 definiert). Die Projektion des Schnittpunktes der Geraden $S_a^1 = \text{const.}$ und $S_a^2 = \text{const.}$ auf die Zeitachse bezeichnet man als kink-Zeit. Bei der Erhöhung der Meßtemperatur von T_1 nach T_2 ($T_1 < T_2$) stellt man fest, daß die entsprechenden kink-Zeiten $t_k^1 = t_k(T_1)$ und $t_k^2(T_2)$ abnehmen: $t_k^2 < t_k^1$. Mit zunehmender Temperatur T treten die kinks früher auf. Das Beispiel 7.3.1.1. stellt einen Sonderfall dar, da bei $T = 323 \text{ K}$ zwei kinks innerhalb einer Registrierung auftreten.

Formal gibt es mehrere Möglichkeiten, um aus den vorliegenden Messungen die Nachwirkungskonstante S_v zu bestimmen. Entweder betrachtet man die Viskositätskoeffizienten S_a^1 und S_a^2 einzeln und bestimmt S_v^1 und S_v^2 für beide Anteile getrennt, oder man ermittelt S_v aus dem mittleren Viskositätskoeffizienten $S_{a,d}^m$:

$\Delta I_{a,d} / (\log(t_2/t_1))$ (dabei ist $\Delta I_{a,d}$ die pauschale Magnetisierungsänderung zwischen $t_1 \leq t_{a,d} \leq t_2$). Im vorliegenden Fall wurde S_v aus der Steigung S_a^2 (bzw. S_d^2) des zweiten logarithmischen Abschnitts bestimmt. Dies hat folgenden Grund: Im allgemeinen wird durch die Verschiebung von t_k mit steigender Temperatur der Registrierabschnitt mit der Steigung $S_a^2(T)$ im Beobachtungszeitraum breiter. D.h. der Viskositätskoeffizient S_a^2 (bzw. S_d^2) läßt sich, im Gegensatz zu S_a^1 , bei den verschiedenen Meßtemperaturen problemlos ermitteln. Außerdem ist für das Langzeitverhalten der viskosen Magnetisierung $S_{a,d}^2$ maßgeblicher als $S_{a,d}^1$.

Die Ergebnisse von S_v (im folgenden wird nicht mehr zwischen S_v und S_v^2 unterschieden) sind in den Abbildungen 7.3.3.1.a. - f. zusammengestellt. Um die S_v -Werte verschiedener Proben mit unterschiedlichen Curietemperaturen bequem vergleichen zu können, wurden die Nachwirkungskonstanten gegen die reduzierte Temperatur T/T_c (mit $T[\text{K}]$) aufgetragen. Durch die Abnahme der Curietemperatur vom Magnetit zum TM60 (Vgl. Tab. 4.1.) verschieben sich bei einem feststehenden Temperaturmeßbereich von 298 K bis 443 K die entsprechenden reduzierten Temperaturen auf der T/T_c -Achse zwischen 0.3 und 1.0. Die Nachwirkungskonstanten $S_v^a = |S_a|/\chi_1$ und

und $S_v^d = |S_d|/\chi_i$ sind numerisch verschieden. Das Verhältnis $S_v^a/S_v^d = S_a/S_d$ liegt zwischen 1.4 und 2. Mit steigender Temperatur nehmen sowohl S_v^a als auch S_v^d für jede Probe zu. Der Anstieg der Nachwirkungskonstanten im vorliegenden Temperaturbereich ist außerdem von der reduzierten Temperatur abhängig. Proben, die hier im Bereich von $0.3 < T/T_c < 0.5$ liegen, weisen einen schwachen Temperaturanstieg von S_v^a bzw. S_v^d auf. Dagegen zeigen die Proben im Bereich von $0.5 < T/T_c < 1$ einen stärkeren relativen Anstieg von S_v^a und S_v^d . Bei den vorgestellten Meßergebnissen wurde der Einfluß des Entmagnetisierungsfaktors auf $S_v(T)$ nicht berücksichtigt. Sei S_v^w die Nachwirkungskonstante bei verschwindendem Entmagnetisierungsfaktor N . S_v^w ergibt sich aus der "gemessenen" Nachwirkungskonstanten S_v^s , wenn N der Entmagnetisierungsfaktor der Probe in Richtung des Meßfeldes H_e ist (Barbier, 1953):

$$S_v^w = (1 + \chi_r^w \cdot N) \cdot S_v^s \quad (19)$$

mit χ_r^w ist die reversible Suszeptibilität bezogen auf das innere Feld. Demnach sind für $N \neq 0$ die direkt aus den Messungen bestimmten Nachwirkungskonstanten S_v^s kleiner als S_v^w . Insgesamt folgt, daß die abgebildeten Nachwirkungskonstanten S_v^a und S_v^d in Abb. 7.3.3.1. maximal um einen Faktor 0.13 zunehmen, wenn nach obiger Gl. (19) der Entmagnetisierungsfaktor $N_r \approx 0,2$ der Proben berücksichtigt wird. Dabei wird χ_r^w aus der gemessenen Suszeptibilität χ_r^s nach $\chi_r^w = \chi_r^s / (1 - N \cdot \chi_r^s)$ berechnet. Der Temperaturverlauf von S_v^w liegt innerhalb der Fehlergrenzen der scheinbaren Nachwirkungskonstanten S_v^s .

Es wurde bereits in Kap. 2.6.1. betont, daß der Verlauf der Nachwirkungskonstanten S_v als Funktion der Temperatur materialabhängig ist. Bei hartmagnetischen Werkstoffen (z.B. Alnico) wurde häufig eine etwa proportionale Zunahme von S_v mit T gefunden. Dagegen zeigen weichmagnetische Materialien (z.B. weiches Nickel) nur eine schwache Zunahme oder in Einzelfällen sogar eine Abnahme von S_v mit T (Pfrenger, 1966). D.h. je stärker Drehprozesse an den Magnetisierungsvorgängen im Meßfeld H_e beteiligt sind, umso ausgeprägter

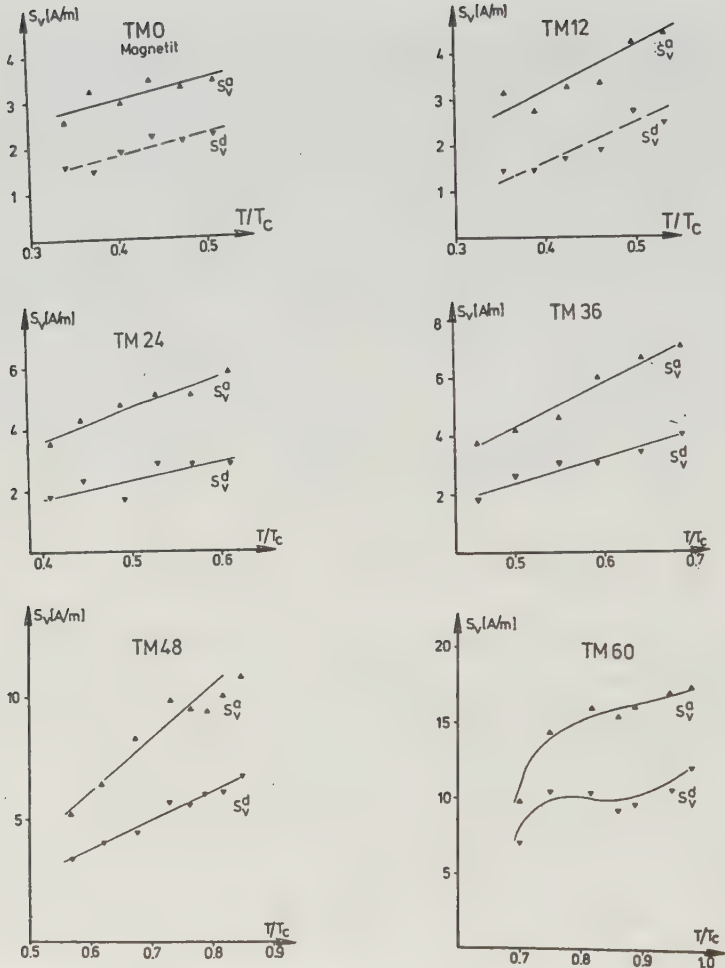


Abb. 7.3.3.1.a.-f. Nachwirkungskonstanten S_v^a und S_v^d der Titanomagnetite als Funktion der reduzierten Temperatur T/T_c .

ist die Zunahme von S_v mit T . Nach den Abb. 7.3.3.1.a.-f. sind die vorliegenden Proben, insbesondere die Titan-reichen TM48 - TM60 der ersteren Gruppe zuzurechnen. Im Meßintervall nimmt S_v zum Teil um mehr als das doppelte zu. Die starke Zunahme von S_v mit der Temperatur T kann nach Pfrenger als Indiz dafür gewertet werden, daß

das "Aktivierungsvolumen" v weitgehend temperaturunabhängig ist. Bei den Titan-reichen Proben sind folglich irreversible Drehprozesse in starkem Maße für die viskose Magnetisierung verantwortlich. Diese Proben tendieren zum Einbereichsverhalten.

Im Detail sind die Ursachen für den Verlauf von S_v , abgesehen von beträchtlichen Meßfehlern, jedoch relativ kompliziert. Eine Schwierigkeit beim Vergleich der Meßergebnisse verschiedener Proben ist die starke Streuung der Curietemperatur T_c und damit verknüpft, der unterschiedliche Verlauf der Sättigungsmagnetisierung $I_s(T)$ im untersuchten Temperaturintervall. Die Viskositätskoeffizienten $S_{a,d}(T)$ sind proportional der Sättigungsmagnetisierung $I_s(T)$. Dagegen ist die Abhängigkeit der irreversiblen Suszeptibilität χ_i von $I_s(T)$ möglicherweise nicht linear. Es wäre denkbar, daß sich der Einfluß der Sättigungsmagnetisierung $I_s(T)$ bei der Division von $S_{a,d}(T)$ durch $\chi_i(T)$ nicht vollständig kompensiert. Damit ließen sich die relativ starken Schwankungen von $S_v(T)$ bei den Titan-reichen Proben erklären.

Legt man die Theorie von Street & Woolley bei den Interpretationen der Meßergebnisse zugrunde, dann ergeben sich aus den Abweichungen von $S_v(T)$ vom proportionalen Anstieg mit T Aussagen über den Term $q = dE/dH$ in Gl. (11). Street & Woolley haben die Messungen von $S_v(T)$ zur Bestimmung von $q(T)$ benützt. Ihr Ansatz wurde von Gaunt (1976) weiterentwickelt. Gaunt gibt eine Näherungsformel für $q(T)$ an, sodaß durch getrennte Messungen die Temperaturabhängigkeit von $q(T)$ ermittelt werden kann. Ein Beispiel für dieses Verfahren bieten Gaunt & Roy (1976). Diese Ansätze wurden im vorliegenden Fall nicht weiter verfolgt.

Bei den Titanomagnetiten sind die Viskositätskoeffizienten S_a und S_d innerhalb der Registrierdauer von $t_{a,d} \leq 1000$ sec nicht konstant. Derartige kinks wurden sowohl an Einbereichs- als auch an Mehrbereichsteilchen festgestellt (Dunlop, 1983; Tivey & Johnson, 1981; 1984). Eine systematische Untersuchung der Feldabhängigkeit der kink-Zeit t_k wurde von Markert et al. (1976) an Quarzdoleriten

durchgeführt. Diese Autoren fanden für $t_k = 1200$ sec eine parabolische Feldabhängigkeit.

Die Temperaturabhängigkeit der kink-Zeit $t_k(T)$ wurde bei den vorliegenden Proben nicht quantitativ untersucht. Der Grund dafür beruht auf der mangelhaften Genauigkeit, den ersten Viskositätskoeffizienten S_a^1 exakt zu bestimmen. Wird z.B. die Steigung des zweiten Abschnitts S_a^2 festgehalten, dann folgt aus der linearen Änderung von S_a^1 eine exponentielle Änderung der kink-Zeit t_k . Bei den nachfolgenden Messungen an den dotierten Titanomagnetiten wird dieser Zusammenhang genauer untersucht (Vgl. Kap. 7.4.3.).

Die Ursache für den nicht-logarithmischen Verlauf der VIM bzw. VRM sind Schwankungen der Häufigkeitsverteilung der Relaxationszeiten $f(\tau)d\tau$ (Vgl. Kap. 2.3.) oder mit anderen Worten: Erreicht die pauschale viskose Magnetisierungsänderung während der Beobachtungszeit eine Größenordnung, in der die irreversible Suszeptibilität nicht mehr konstant ist, dann werden Abweichungen der VIM bzw. der VRM vom logarithmischen Verhalten beobachtet.

Für Mehrbereichsteilchen hat Néel (1951) einen Wert von $S_a/S_d = 2$ im Rayleigh-Gebiet theoretisch abgeleitet. Dieser Wert kann bei den vorliegenden Proben als Obergrenze angesehen werden. Für Einbereichsteilchen gibt Néel ein Verhältnis von $S_a/S_d = 1$ an. Die Messergebnisse von $S_a/S_d = S_v^a/S_v^d$ liegen deutlich oberhalb von 1. Bei der Mehrzahl der Untersuchungen der viskosen Magnetisierung am Magnetit wurde, unabhängig vom Bereichszustand der Proben, ein Verhältnis von S_a/S_d zwischen 1 und 2.5 gefunden. Qualitativ läßt sich die Differenz von S_a und S_d bei Mehrbereichsteilchen durch folgende Überlegung verstehen:

Sei E die Energiebarriere einer 180° -Blochwand. Durch einen Barkhausensprung ändert sich im Feld $\vec{H}$ die magnetostatische Energie. Die effektive Aktivierungsenergie ΔE hängt davon ab, ob durch den Barkhausensprung die magnetostatische Energie zu- oder abnimmt. Für die aufzubringende Aktivierungsenergie $\Delta E \pm$ gilt:

$$\Delta E^{\pm} = E \mp H \cdot I_s \cdot \cos \alpha \, dv \quad (20)$$

mit $\alpha = \angle(\vec{I}_s, \vec{H})$ und dv = Barkhausenvolumen.

Erfolgt durch die Aktivierung der Blochwand eine Zunahme der Magnetisierung der Probe in Richtung des äußeren Feldes, dann gilt für die dazugehörige überwundene Energiebarriere ΔE^+ : $\Delta E^+ < E$. Der entgegengesetzte Prozeß wird durch die Aktivierungsenergie $\Delta E^- > E$ beschrieben. In diesem Fall nimmt durch den Barkhausensprung die magnetostatische Energie zu. Im äußeren Magnetfeld H werden deshalb Barkhausensprünge bzw. Drehprozesse bevorzugt aktiviert, wenn diese zu einer Erhöhung der Magnetisierung führen. Nach Ausschalten der Feldes H fällt die "Aufspaltung" der Aktivierungsenergie in $\Delta E^+ < E < \Delta E^-$ weg. Es gilt: $\Delta E = E$. Die pauschale Magnetisierungsänderung ist im ersten Fall, wenn die viskose Magnetisierungsänderung im Feld H_e erfolgt, größer als im Nullfeld (Vgl. Theorie von Tropin & Vlasov, 1966).

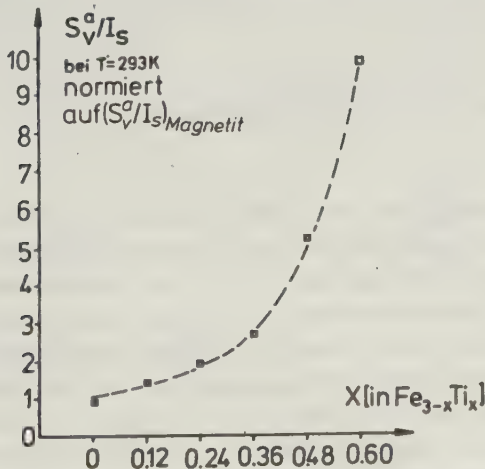


Abb. 7.3.3.1. Verlauf der spezifischen Nachwirkungskonstanten S_v^a/I_s bei Raumtemperatur als Funktion des Titangehalts x normiert auf den Wert für Magnetit.

Bemerkenswert ist die Abhängigkeit der spezifischen Nachwirkungskonstanten S_v^a/I_s bei Raumtemperatur vom Titangehalt (Abb. 7.3.3.1.).

Durch die Abnahme der Sättigungsmagnetisierung mit steigendem Ti-tangehalt x und die unterschiedliche Stellung der Proben im T/T_c -Diagramm resultiert ein steiler Anstieg von S_v^a/I_s mit x . Die magnetische "Viskosität" nimmt mit x zu. Néel ermittelte die Beziehung $S_v \sim 1/\sqrt{v}$ (Gl. (9)). Nach dieser Gleichung ist das Volumen v umgekehrt proportional zum Ti-tangehalt x . Aus der Abnahme von v mit ansteigendem x kann gefolgert werden, daß der mittlere Abstand benachbarter Potentialbarrieren mit dem Ti-tangehalt abnimmt.

7.4. Messungen an Al-Mg-dotierten Titanomagnetiten

Die Messungen an den dotierten Titanomagnetiten wurden nach dem gleichen Verfahren durchgeführt, das bereits in Kap. 7.3. beschrieben wurde. Die Schaltversuche wurden wieder nach der Wechselfeld-Entmagnetisierung (Spitzenfeldstärke $\tilde{H}_{\max} = 79,6$ kA/m) mit $t_i = 300$ sec, $t_a = t_d = 1000$ sec beim Feld $H_e = 79,6$ A/m vorgenommen.

7.4.1. Ergebnisse der Schaltversuche

Die Temperaturabhängigkeit der VIM(t , T) und der VRM(t , T) im Intervall 15 sec bis 1000 sec für die Probe AMTM4/2.5 ($x = 0.62$; $y = 0.04$; $z = 0.025$) ist in Abb. 7.4.1.1.a. wiedergegeben. Die VIM(t)-Kurve bei Raumtemperatur (297 K) ist im Anfangsteil gekrümmt und geht graduell in einen logarithmischen Verlauf über. Im Gegensatz zu den nichtdotierten Titanomagnetiten ist die Änderung des Viskositätskoeffizienten S_a über einen längeren Zeitraum (t_a) stetig. Im Anfangsteil ist der differentielle Viskositätskoeffizient $S_a^{\text{diff}}(t)$ zeitabhängig. $S_a^{\text{diff}}(t)$ nimmt mit t_a zu. Dieser Zeitraum wird als Übergangsphase bezeichnet. Am Ende der Übergangsphase ist die Zunahme der VIM über einen größeren Zeitbereich logarithmisch. Bei Erhöhung der Temperatur verschieben sich diese Übergangsphasen zu kürzeren Zeiten t_a , bis schließlich bei 355 K die VIM(t)-

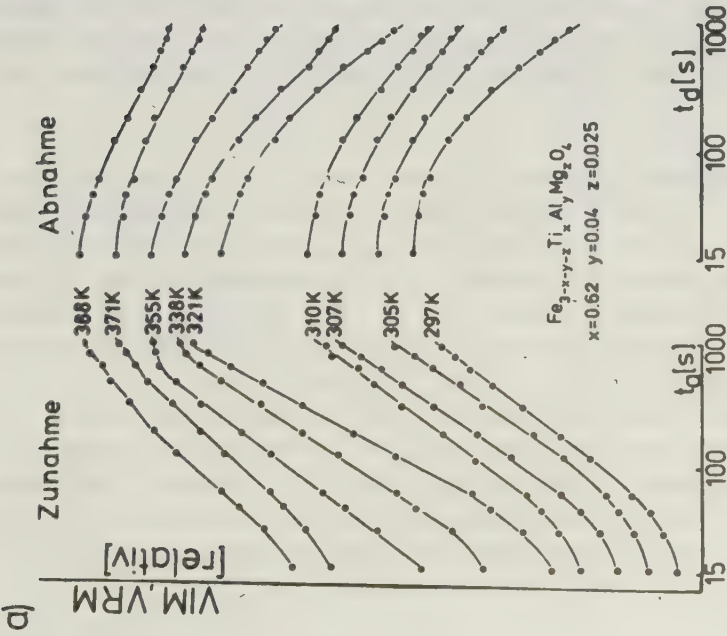
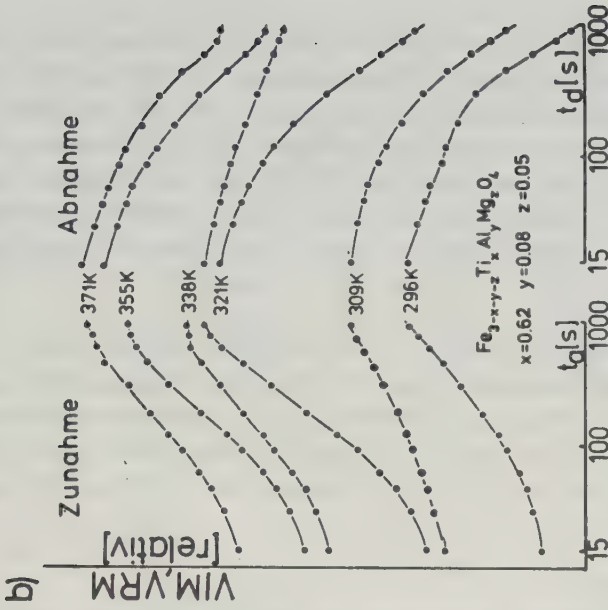


Abb. 7.4.1.1. Montage der VIM(t , T) und VRM(t , T)-Kurven der Proben AMTM 4/2,5 (a) und AMTM 8/5 (b). Erläuterungen im beistehenden Text.

Kurve bereits bei 15 sec logarithmisch verläuft. Dagegen tritt bei dieser Temperatur gegen Ende der Registrierung der VIM bei $t_a \approx 700$ sec eine Änderung der logarithmischen Zunahme auf. Die Steigung der VIM nimmt wieder ab. Dieser Bereich wird als Sättigungsbereich der VIM bezeichnet. Das Abknicken der VIM(t) in die Sättigung ist im Bereich von 338 K bis 388 K mehr oder weniger stark ausgeprägt. Dabei besteht die Tendenz, daß dieser Knick bei höheren Temperaturen früher auftritt (bei 388 K bei $t_a = 120$ sec).

Der Verlauf der VRM(t, T)-Kurven weist bei einer logarithmischen Zeitskala im ganzen Registrierintervall bei allen Temperaturen eine Krümmung auf. Der Betrag des differentiellen Viskositätskoeffizienten $S_d(T)$ nimmt mit t_d zu. Bei 338 K wird die VRM-Kurve nach $t_d = 400$ sec flacher. Eine ähnliche Verlangsamung der viskosen Abnahme wird ebenfalls bei 371 K deutlich.

Bei der Probe AMTM8/5 ($x = 0.62$; $y = 0.08$; $z = 0.05$) (Abb. 7.4.1.1.b.) treten ähnliche Charakteristika der VIM und der VRM auf. Wichtigster Unterschied zur vorhergehenden Meßreihe ist, daß die Dauer der nicht-logarithmischen Übergangsphase zunimmt. Die Probe AMTM8/5 zeigt bereits bei 321 K wieder eine Art Sättigung der VIM(t).

Ein etwas modifiziertes Verhalten besitzt die Probe AMTM16/10 ($x = 0.62$; $y = 0.16$; $z = 0.10$) (Abb. 7.4.1.2.a.). Bei Raumtemperatur ist die nicht-logarithmische Übergangsphase vorherrschend. Bei höheren Temperaturen überwiegt die logarithmische Phase. Es tritt keine Sättigung der VIM(t, T) auf. Mit zunehmender Al- und Mg-Dotierung beobachtet man einen zeitlich größeren Übergangsbereich.

Die Probe MTM20 ($x = 0.62$; $y = 0$; $z = 0.20$) (Abb. 7.4.1.2.b.) läßt ein anderes Verhalten der VIM(t, T) und VRM(t, T) erkennen. Bei Raumtemperatur verhält sich die VIM(t) vollständig logarithmisch, während bei der nächst höheren Temperatur sowohl die Übergangsphase als auch die Sättigung der viskosen Zunahme auftreten.

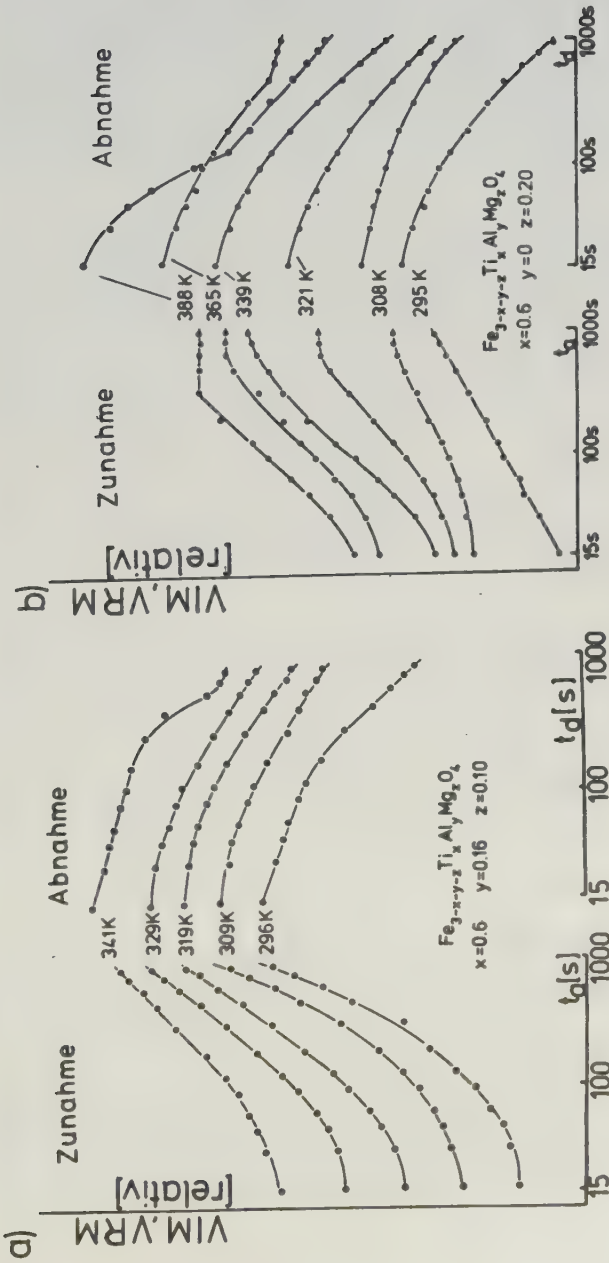


Abb. 7.4.1.2. Montage der VIM(t,T) und VRM(t,T)-Kurven für die Proben AMIM 16/10 (a) und MIM 20 (b). Erläuterungen im beistehenden Text.

Aus dem Vergleich der vier Proben folgt schließlich, daß die Art und Konzentration der Fremdatome einen signifikanten Einfluß auf das Zeitverhalten der VIM besitzt. Diese Einflüsse sind jedoch bei den VRM-Kurven nicht deutlich erkennbar. Außerdem zeigt sich, daß eine Änderung der Meßtemperatur den Verlauf der VIM stärker beeinflußt als die Form der VRM-Kurven.

Neben den vorgestellten kontinuierlichen Aufzeichnungen mit dem X(t)-Schreiber wurden, im Zeitfenster zwischen $1 \text{ sec} \leq t_a, t_d \leq 60 \text{ sec}$, die viskosen Magnetisierungsänderungen zusätzlich digital erfaßt. Dabei wurde die Frage gestellt, ob sich die nicht-logarithmischen Übergangsphasen zu Beginn der VIM-Registrierungen im Zeitintervall zwischen 1 sec und 15 sec fortsetzen. Eine Überschneidung dieses Registrierfensters mit den Analogregistrierungen im Bereich $15 \text{ sec} \leq t_a, t_d \leq 60 \text{ sec}$ wurde in Kauf genommen, um den relativen Meßfehler möglichst klein zu halten (Vgl. Kap. 5.1.: Der Startimpuls der Line-Time-Clock (LTC) an den AD-Wandler erfolgt mit einer maximalen Verzögerung von 1 sec).

Die Analog- und Digitalaufzeichnungen des Meßsignals werden mit Hilfe des mittleren Viskositätskoeffizienten $S_{a,d}^m$ verglichen. Man erhält $S_{a,d}^m$ aus der pauschalen Magnetisierungsänderung $\Delta I_a, \Delta I_d$ der VIM bzw. VRM im jeweiligen Zeitintervall (Vgl. Kap. 7.2.). Ein genauerer Vergleich der Ergebnisse zwischen beiden Meßreihen ist wegen des verhältnismäßig komplizierten Verlaufs der VIM bzw. VRM, wie er sich nach den Abb. 7.4.1.1. und 7.4.1.2. darstellt, schwierig.

Die Gegenüberstellung der mittleren Viskositätskoeffizienten der Meßabschnitte 1 sec bis 60 sec und 15 sec bis 1000 sec in den Abb. 7.4.1.3.a - d. ergibt folgendes Bild: Bei den AMTM-Proben sind, im Intervall 1 sec bis 60 sec, die Viskositätskoeffizienten $S_{a,d}^m(T)$ kleiner als im Intervall 15 sec bis 1000 sec. D.h. in der ersten Minute nach dem Schaltvorgang ist der Anstieg der VIM bzw. der Abfall der VRM deutlich schwächer als während der späteren, zum Teil logarithmischen Phasen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit obi-

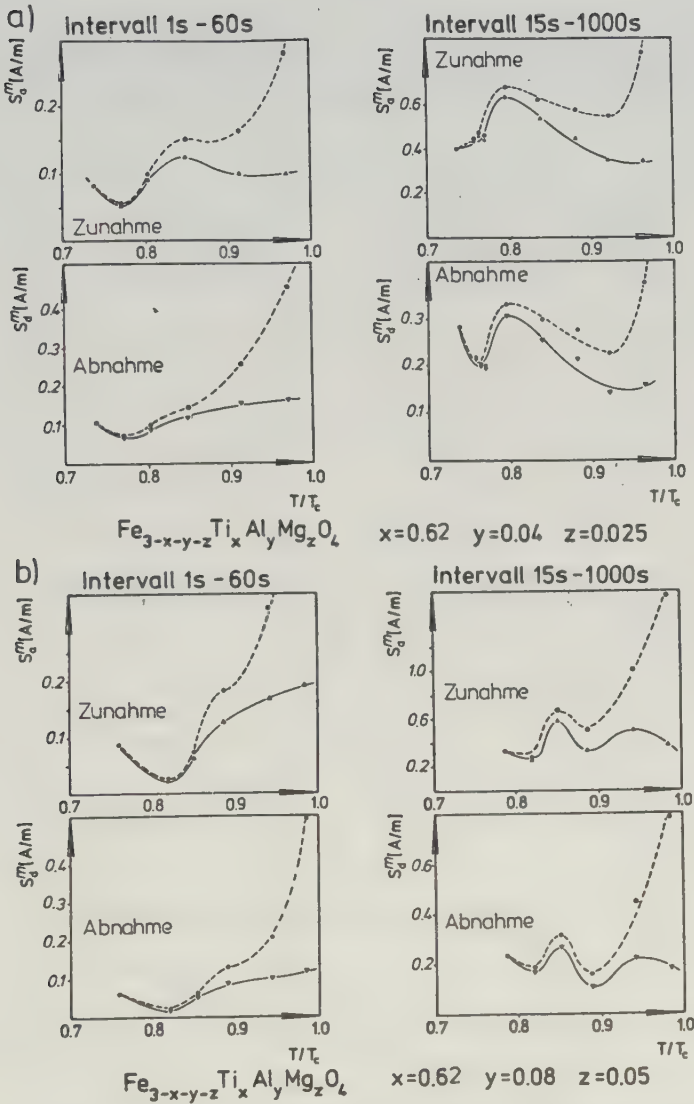


Abb. 7.4.1.3. Mittlere Viskositätskoeffizienten S_a^m und S_d^m (durchgezogene Kurven) im Intervall 1 sec - 60 sec und 15 sec - 1000 sec der Proben AMTM4/2.5 (a) und AMTM8/5 (b). Die strichlierten Kurven entsprechen dem Verlauf von S_a^m und S_d^m , reduziert auf die relative Änderung der Sättigungsmagnetisierung $I_s(T)/I_s(T_0)$ (T_0 = Raumtemperatur).

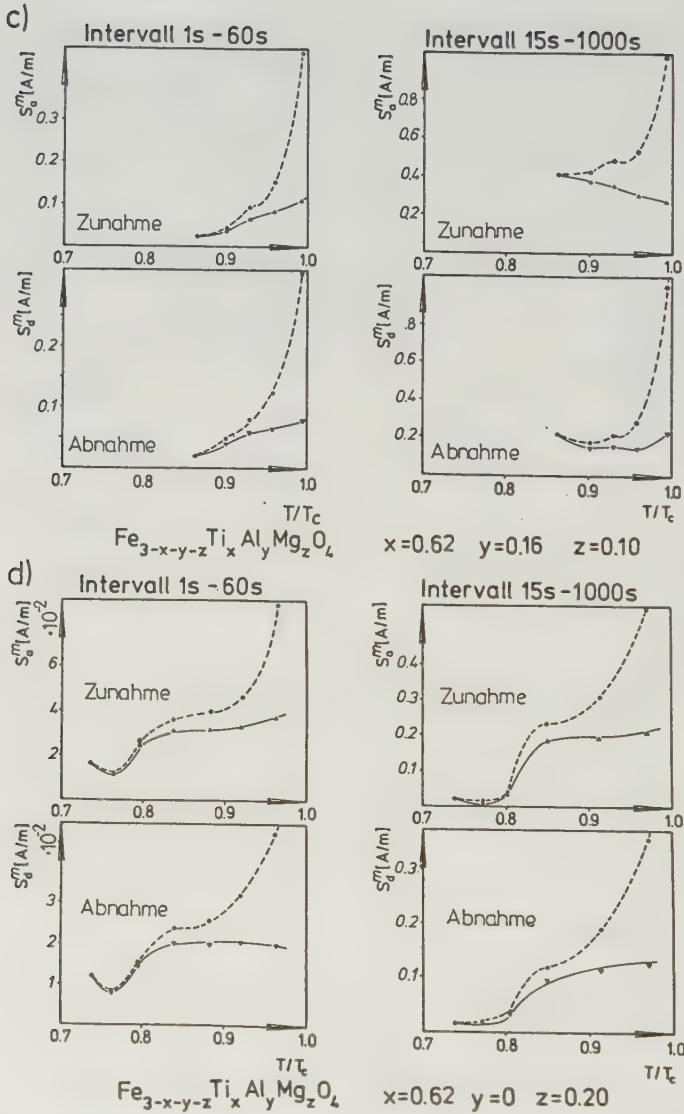


Abb. 7.4.1.3. Mittlere Viskositätskoeffizienten S_a^m und S_d^m (durchgezogene Kurven) im Intervall 1 sec - 60 sec und 15 sec bis 1000 sec der Proben AM16/10 (c) und MTM20 (d). Die strichlierten Kurven entsprechen dem Verlauf von S_a^m und S_d^m , reduziert auf die relative Änderung der Sättigungsmagnetisierung $I_s(T)/I_s(T_0)$ (T_0 = Raumtemperatur).

gen Ausführungen zu den Abb. 7.4.1.1. und 7.4.1.2.: Man beobachtet eine Zunahme des differentiellen Viskositätskoeffizienten $S_{a,d}^{\text{diff}}(T)$ mit t_a , t_d am Anfang der Analogregistrierung.

Bei der Probe MTM20 ergeben sich andere Verhältnisse. S_a^m und S_d^m im Intervall 1 sec bis 60 sec sind zum Teil so groß wie im Intervall 15 sec bis 1000 sec. Auf die Besonderheit der viskosen Magnetisierung der Probe MTM20 wurde bereits weiter oben hingewiesen.

Der Verlauf der mittleren Viskositätskoeffizienten $S_{a,d}^m(T)$ im Intervall 15 sec bis 1000 sec zeigt einige Gemeinsamkeiten der hier untersuchten Proben. Trotz der deutlichen Unterschiede in der Form der VIM- und VRM-Kurven ist bemerkenswert, daß die Temperaturvariation von $S_a^m(T)$ und $S_d^m(T)$ bei allen Proben ähnlich ist. Um den Verlauf der Viskositätskoeffizienten der Proben mit unterschiedlicher Curietemperatur T_c vergleichen zu können, wurde die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung $I_s(T)$, normiert auf den Anfangswert $I_s^0 = I_s(T = 20^\circ\text{C})$, berücksichtigt. Bei den Proben AMTM4/2.5 und AMTM8/5 tritt bei 48°C ein Maximum von S_a^m auf. Bei der Probe AMTM16/10, die innerhalb der Probenserie die niedrigste Curietemperatur besitzt, ist möglicherweise die starke Änderung der Sättigungsmagnetisierung im untersuchten Temperaturbereich, von $0.85 \leq T/T_c < 1.0$, der Grund dafür, daß dieses Maximum nicht erkennbar hervortritt.

7.4.2. Bestimmung der Nachwirkungskonstanten S_v

Bei den vorliegenden Proben ist bisher nicht bekannt, inwieweit Diffusionsprozesse die viskose Magnetisierung beeinflussen. Es stehen keine Ergebnisse von Desakkomodationsmessungen der Suszeptibilität der Al-Mg-dotierten Titanomagnetite zur Verfügung. Bei der Bestimmung der Nachwirkungskonstanten S_v wird jedoch vorausgesetzt, daß sich die gemessenen Magnetisierungsänderungen VIM und VRM jeweils in die thermische und die diffusive Magnetisierungskompo-

nente aufspalten lassen. Für die weitere Auswertung wird zunächst folgende Annahme gemacht: Analog zu den Titanomagnetiten $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ wird angenommen, daß bei den dotierten Proben nur die thermische Nachwirkung die Ursache der viskosen Magnetisierung ist. Für diese Annahme spricht, daß zumindest die in Kap. 7.1.2. beschriebenen Diffusionsprozesse sehr stark von der Leerstellenkonzentration abhängen und folglich bei den stöchiometrischen Proben kaum einen nennenswerten Einfluß auf die VIM bzw. VRM haben dürften. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß die drei- bzw. zweiwertigen Fremdatome Aluminium und Magnesium andere Relaxationsprozesse der Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen hervorrufen, als das vierwertige Titan Ti^{4+} . Der Verlauf der sogenannten Nachwirkungskonstanten läßt unter Umständen den Schluß zu, ob diese Annahme gerechtfertigt ist.

Für die Bestimmung der Nachwirkungskonstanten $S_v^a(T)$, $S_v^d(T)$ wird wie bei den reinen Titanomagnetiten verfahren. Dazu wurde die Temperaturabhängigkeit der irreversiblen Suszeptibilität χ_i in der bereits beschriebenen Weise (Vgl. Kap. 7.3.2.) gemessen. Die Meßergebnisse für die irreversible Suszeptibilität und die totale Suszeptibilität sind in Abb. 7.4.2.1. zusammengefaßt. $\chi_i(T/T_c)$ nimmt mit zunehmendem T/T_c ab. $\chi_t(T/T_c)$ zeigt in Analogie zur reversiblen Suszeptibilität die Anstiegsflanke des Hopkinson-Peaks. Nur im Fall der Probe AMTM16/10 wird der Peak bei $T/T_c = 0.99$ überschritten und ein starker Abfall von χ_t registriert.

Die Viskositätskoeffizienten S_a und S_d sind im Registrierintervall nicht konstant (Vgl. Abb. 7.4.1.1. und 7.4.1.2.). Die Nachwirkungskonstanten werden deshalb nur aus der Steigung der VIM bzw. VRM eines Teilintervalls bestimmt. Im folgenden werden die VIM- und VRM-Kurven aufgrund ihrer erkennbaren Unterschiede der Zeitabhängigkeit getrennt betrachtet.

Die Abschnitte der VIM mit einer annähernd konstanten logarithmischen Steigung werden im ersten Fall zur Berechnung von $S_v^a(T)$ verwendet. Die erhaltenen $S_v^a(T/T_c)$ -Kurven der einzelnen Proben sind in Abb. 7.4.2.2. abgebildet. Bis etwa $T/T_c \approx 0.85$ nehmen die Nach-

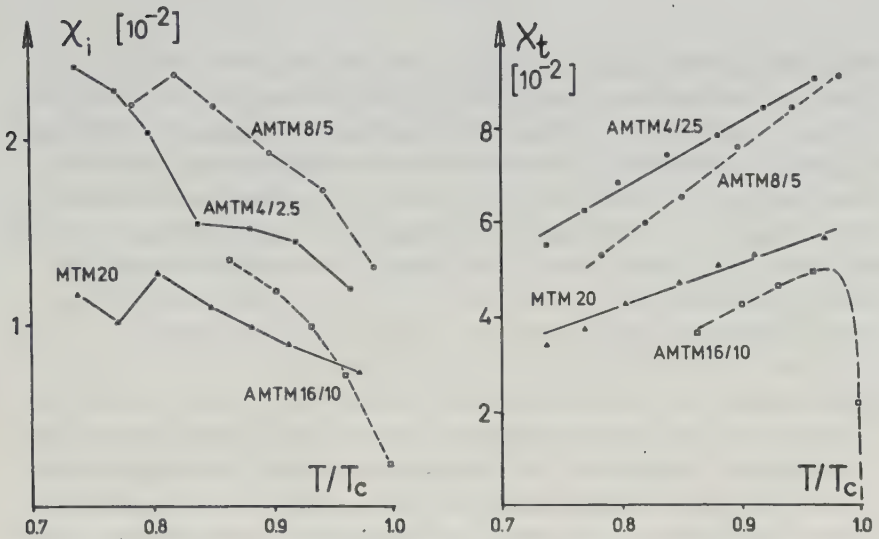


Abb. 7.4.2.1. Temperaturabhängigkeit der irreversiblen (χ_i) und der totalen (χ_t) Suszeptibilität der dotierten Titanomagnetite.

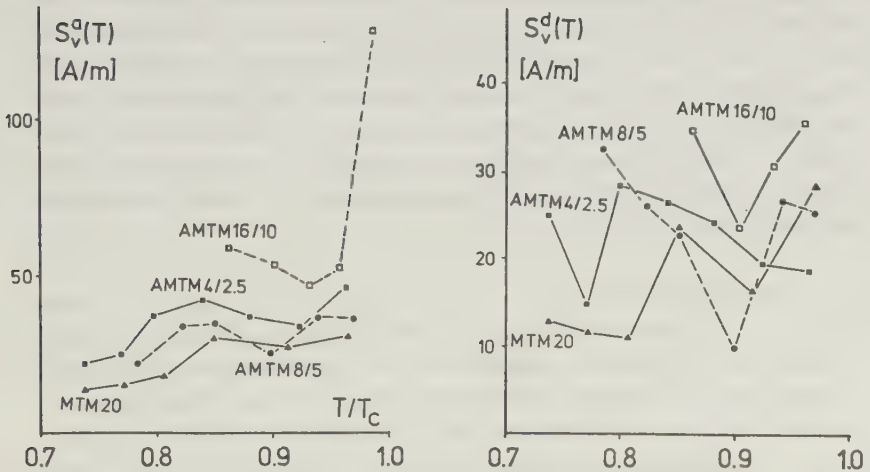


Abb. 7.4.2.2. Temperaturabhängigkeit der Nachwirkungskonstanten S_v^a und S_v^d , aufgetragen gegen die reduzierte Temperatur T/T_c , der dotierten Titanomagnetite.

wirkungskonstanten S_v^a mit T/T_c zu. Im Bereich $0.85 < T/T_c < 0.92$ werden die Nachwirkungskonstanten wieder kleiner. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung erfolgt dann wieder ein Anstieg von S_v^a , der bei der Probe AMTM16/10 besonders stark ausgeprägt ist. Die reversible Suszeptibilität χ_r ($\chi_r < \chi_t$) ist bei diesen Proben so gering, daß die Korrektur der Nachwirkungskonstanten S_v^a nach Gl. (19) hier nicht betrachtet werden muß. Im Gegensatz zu den nicht-dotierten Titanomagnetiten (Vgl. Abb. 7.3.3.1.) tritt bei den vorliegenden Proben ein Bereich mit abnehmendem $S_v^a(T/T_c)$ auf.

Daraus ergeben sich folgende Überlegungen:

1. In Kap. 7.3.3. wurde angedeutet, daß die stetige Zunahme von S_v mit T sich für den Fall ergibt, wenn das "Aktivierungsvolumen" (T) weitgehend temperaturunabhängig ist. Aus den vorliegenden Daten wäre demnach zu folgern, daß bei den dotierten Proben $v(T/T_c)$ bei $T/T_c = 0.85$ ein Minimum besitzt (Vgl. Gl. (9)).
2. Ist die thermische Nachwirkung hauptsächlich für die Nachwirkung der Magnetisierung verantwortlich, dann würde man erwarten, daß der Verlauf von S_v als Funktion der reduzierten Temperatur T/T_c von verschiedenen Proben, mit graduell unterschiedlicher Dotierung gewisse Parallelen aufweist. Dies ist offensichtlich für die schwächer dotierten Proben erfüllt. Mit Ausnahme der Probe AMTM16/10 ist die Lage des Maximums von $S_v^a(T/T_c)$ bei $T/T_c = 0.85$ und der Anstieg von S_v^a oberhalb von $T/T_c = 0.9$ einigermaßen identisch.
3. Die Abweichungen von S_v^a vom proportionalen Anstieg mit T lassen sich auf der anderen Seite damit erklären, daß die Diffusionsnachwirkung nicht vernachlässigbar ist. Wenn nur ein Diffusionsprozess für die Nachwirkung maßgebend ist, dann würde man erwarten, daß die Abweichungen von $S_v(T)$ vom linearen Anstieg mit T , z.B. in Form eines Maximums von $S_v(T)$ jeweils bei einer festen, absoluten Temperatur auftreten. Dies würde bedeuten, daß sich zum Beispiel das Maximum von $S_v(T/T_c)$ mit der Curietemperatur T_c verschiebt. Es wurde bereits festgestellt, daß

dies nicht der Fall ist (Vgl. Bemerkung bei 2.). Es gibt also keine Anzeichen dafür, daß bei diesen Proben nur ein Diffusionsprozess mit einem Maximum bei einer festen Temperatur zur Nachwirkung beiträgt. Ganz auszuschließen ist jedoch nicht, daß das Maximum von $S_v(T/T_c)$ deshalb bei konstantem T/T_c auftritt, weil sich das Maximum der Diffusionsprozesse in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad verschiebt.

Es wurde ebenfalls versucht, aus den $VRM(t_d, T)$ -Kurven den Verlauf von $S_v^d(T/T_c)$ zu bestimmen. Wegen der Krümmung der VRM wurde jeweils die größte Steigung im Intervall 15 sec bis 1000 sec ausgewertet. Das Ergebnis ist in Abb. 7.4.2.2.b. dargestellt. Die Proben besitzen sowohl untereinander als auch im Vergleich mit $S_v^a(T/T_c)$ sehr verschiedene $S_v^d(T/T_c)$ -Kurven. Jeder einzelne $S_v^d(T/T_c)$ -Verlauf weist zum Teil drastische Schwankungen auf. Diese Zusammenstellung der S_v^d -Werte verdeutlicht, daß die Bestimmung der Nachwirkungskonstanten in der beschriebenen Weise einen mehr zufälligen Temperaturverlauf von S_v^d liefert. Es gibt keine weiteren ausgezeichneten Kurvenabschnitte, die für eine Berechnung von S_v^d als geeignet erscheinen.

Zusammenfassend kann gefolgert werden, daß die Bestimmung der Nachwirkungskonstanten, soweit dies sinnvoll erscheint, keine eindeutige Aussage über den Nachwirkungsmechanismus der Magnetisierung bei den dotierten Titanomagnetiten liefert. Im folgenden Kapitel wird ein weiterer Aspekt untersucht, um die Zeitabhängigkeit der viskosen Magnetisierung zu deuten.

7.4.3. Untersuchung der Zeitabhängigkeit der VIM

Zwischen der Form einiger VIM-Kurven (z.B. AMTM8/5 mit $T > 321$ K) und dem zeitlichen Verlauf der viskosen Magnetisierung nach dem Richter-Modell in Abb. 2.3.1. bestehen erkennbare Parallelen. Wie Richter erstmals gezeigt hat, beruht dieser Magnetisierungsverlauf

auf einem speziellen inhomogenen Verlauf des Relaxationsspektrums: $f_R(\tau)d\tau$ ist zwischen τ_1 und τ_2 konstant und außerhalb des Intervalls von τ_1 und τ_2 gleich Null (Index R bezieht sich auf Richter-Modell).

Eine bessere Übereinstimmung zwischen dem theoretisch berechneten Verlauf der VIM und der gemessenen Magnetisierungsänderung erhält man, wenn eine stetige Häufigkeitsverteilung der Relaxationszeiten $f(\tau)d\tau$ eingeführt wird.

Testarmata & Gose (1984) haben bei Messungen der VRM(t) von Ozeanbasalten einen zeitlichen Magnetisierungsverlauf erhalten, der spiegelbildlich zur gemessenen VIM der dotierten Titanomagnetite ist (Vgl. Kap. 8.3.). Ihre Interpretation soll kurz vorgestellt werden: In erster Näherung kann der beobachtete, nicht logarithmische Verlauf der VRM (Abb. 7.4.3.1.) in eine kontinuierliche Verteilung der Relaxationszeiten - daraus ergibt sich die logarithmische Komponente der VRM im Bild b. - und in ein diskontinuierliches Spektrum $f_R(\tau)d\tau$ (Teilbild a.) zerlegt werden. Das Teilbild a. ist identisch mit der Abb. 2.3.1. Testarmata & Gose führen den Spektralanteil $f_R(\tau)d\tau$ auf die Relaxation von Einbereichsteilchen zurück. Dieser Ansatz wird in Bezug auf die eigenen Messungen von DSDP-Basaltproben in Kap. 8. diskutiert. Bei den vorliegenden polykristallinen Titanomagnetiten kann ausgeschlossen werden, daß die Relaxation von Einbereichsteilchen für den beobachteten Verlauf der VIM verantwortlich ist. Im weiteren soll versucht werden, den Anteil $f_R(\tau)$ näher zu bestimmen, wobei zusätzlich die Temperaturabhängigkeit der VIM-Kurven betrachtet wird.

Aus dem gemessenen Verlauf der induzierten Magnetisierung werden zunächst die Zeitpunkte t_a^1 und t_a^2 , innerhalb derer die viskose Magnetisierung logarithmisch zunimmt, graphisch ermittelt (Vgl. Kap. 2.3.). Mit Gl. (8) werden dann die Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 berechnet. Die Faktoren α_1 und α_2 für die Umrechnung von t_a^1 bzw. t_a^2 in τ_1 bzw. τ_2 sind hinreichend genau, denn der Meßfehler beträgt in Einzelfällen bis zu 20% (Vgl. Kap. 7.3.).

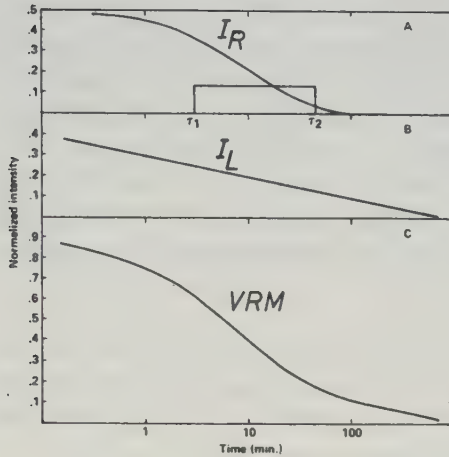


Abb. 7.4.3.1. Überlagerung zweier viskoser Magnetisierungskomponenten. Die Summe des Magnetisierungsverlaufs I_R von Teilbild (a) und die logarithmische Magnetisierungsänderung I_L des Teilbildes (b) ergeben die gemessene VRM (Teilbild (c)) von Ozeanbasalten. Die Magnetisierungskomponente I_R ergibt sich aus dem Richter-Modell für die Häufigkeitsverteilung der Relaxationszeiten $f_R(\tau)d\tau = \text{const.}$ zwischen τ_1 und τ_2 . Die zweite Komponente I_L resultiert aus einer kontinuierlichen Häufigkeitsverteilung $f_L(\tau)d\tau = \text{const.}$ zwischen $\tau_1 \approx 0$ und $\tau_2^L \gg 1000$ min (Registrierdauer) (aus Testarmata & Gose, 1984).

Mit der Arrhenius-Gleichung (5) ergeben sich aus den τ_1 und τ_2 die Unter- und Obergrenze E_1 und E_2 der Verteilung der Aktivierungsenergien $f(E)dE = \text{const.}$ mit $E_1 \leq E \leq E_2$:

$$E_{1,2} = kT \cdot \ln(\tau_{1,2} / \tau_0) \quad (21)$$

Bleiben die Aktivierungsenergien E_1 und E_2 bei den Meßtemperaturen unverändert, dann hängt der zeitliche Verlauf der VIM in Abhängigkeit von der Temperatur von den Funktionen $\tau_1(T)$ und $\tau_2(T)$ ab.

Es soll zunächst am Beispiel der Probe AMTM4/2.5, unter der Voraussetzung $E_1 = \text{const.}$ der theoretische Verlauf von $\tau_1(T)$ an den

zwei Punkten T_1 und T_2 , mit dem entsprechenden experimentellen Ergebnis für $\tau_1(T)$ verglichen werden. Bei der Temperatur $T_1 = 297$ K wird mit der Beziehung (8) ein $\tau_1(T_1) = 82$ sec graphisch ermittelt. Ein typischer Wert für $\tau_0 = 10^{-10}$ sec (Vgl. Kap. 2.3., Schmidbauer, 1982; Walz et al., 1982) liefert $E_1 = 0.7$ eV. Berechnet man nun umgekehrt mit E_1 und $T_2 = 338$ K die Untergrenze des Relaxationspektrums $\tau_1(T_2)$, dann wird $\tau_1(T_2) = 2.8$ sec erhalten. Dieser Wert ist jedoch um einen Faktor 10 vom beobachteten $\tau_1(T_2) = 28$ sec bei $T_2 = 338$ K verschieden. Aus dem Beispiel folgt also: Entweder ist $E_1 = \text{const.}$ oder $\tau_0 = 10^{-10}$ sec nicht erfüllt.

Die beiden Unbekannten E_1 und τ_0 können, unter der Voraussetzung, daß sie nicht temperaturabhängig sind, durch zwei Registrierungen bei T_1 und T_2 mit den dazugehörigen Relaxationszeiten $\tau_1 = \tau_1(T_1)$ und $\tau_1' = \tau_1(T_2)$ bestimmt werden. Eliminiert man aus den zwei Arrhenius-Gleichungen für T_1 und T_2 im ersten Schritt E_1 , dann ergibt sich für den präexponentiellen Faktor τ_0 :

$$\tau_0 = \exp ((T_1 \cdot \ln \tau_1 - T_2 \cdot \ln \tau_1') / (T_1 - T_2)) \quad (22)$$

Setzt man τ_0 und τ_1 bzw. τ_1' in die Arrhenius-Gleichung ein, dann erhält man die zugehörige Aktivierungsenergie E_1 .

Mit den Daten des obigen Beispiels (AMTM4/2.5) ergibt sich bei $T_1 = 297$ K und $T_2 = 338$ K und mit $\tau_1 = 82$ sec, $\tau_1' = 28$ sec ein $\tau_0 = 1,27 \cdot 10^{-2}$ sec und für die Aktivierungsenergie $E_1 = 0.22$ eV. Während für die Aktivierungsenergie ein durchaus angemessener Wert für die Kationdiffusion in Spinellen erhalten wird (Vgl. Nicolas, 1967; Creer et al., 1970; Petersen, 1970), ist die Zeitkonstante τ_0 ungewöhnlich groß. τ_0 ist um einige Zehnerpotenzen größer als für einen atomaren Sprungprozess erwartet wird.

Eine Zusammenstellung sämtlicher τ_0, E_1 , mit Abgabe der entsprechenden Probe, findet sich in Tab. 7.4.3.1. In formaler Analogie zum Richter-Modell wurden die Obergrenzen τ_2 zur Berechnung von τ_0 bei der maximalen Aktivierungsenergie E_2 nach obiger Gleichung (22)

Probe	T_1 [K]	T_2 [K]	$\tau_{1,2}$ [s]	$\tau'_{1,2}$ [s]	$\tau_0(E_1)$ [s]	E_1 [eV]	$\tau_0(E_2)$ s	E_2 [eV]
AMTM 4/2.5	297	338	82	28	$1,27 \cdot 10^{-2}$	0,224	-	-
	338	371	1404	800	-	-	0,39	0,238
AMTM 8/5	296	338	96	64	3,63	$8,34 \cdot 10^{-2}$	-	-
	296	341	320	80	$8,8 \cdot 10^{-3}$	0,268	-	-
MTM 20	308	321	72	48	$3,26 \cdot 10^{-2}$	0,265	-	-
	308	321	1066	800	-	-	0,93	0,195

Tabelle 7.4.3.1. Parameter zum Diffusions-Modell nach Richter. T_1 und T_2 sind Meßtemperaturen. τ_1, τ_1' sind die dazugehörigen Untergrenzen des Relaxationsspektrums, die ebenso, wie die korrespondierenden Obergrenzen $\tau_2(T_1)$ und $\tau_2'(T_2)$ graphisch aus den VIM(t,T)-Registrierungen ermittelt wurden. Aus diesem Wertesatz wurden die präexponentiellen Faktoren $\tau_0(E_1)$ und $\tau_0(E_2)$ berechnet. Werden die Relaxationszeiten τ_1 oder $\tau_2, \tau_0(E_1)$ oder $\tau_0(E_2)$ in die Arrhenius-Gleichung eingesetzt, dann ergeben sich die Unter (E_1)- oder Obergrenze (E_2) des Spektrums der Aktivierungsenergien E mit $E_1 \leq E \leq E_2$.

herangezogen. Die resultierenden τ_0 reichen bis etwa 3.7 sec. Aus der Arrhenius-Gleichung folgt für τ_0 : τ_0 ist die minimale Übergangszeit zwischen dem geblockten und dem ungeblockten Zustand, wenn die Aktivierungsenergie E gegen Null strebt. In Abb. 7.4.3.2. ist dieser Zusammenhang illustriert. Im Grenzfall $E \rightarrow 0$ strebt $\tau \rightarrow \tau_0$.

Aus Tab. 7.4.3.1. geht weiterhin hervor, daß die Voraussetzung $E(T) = \text{const.}$ und $\tau_0(T) = \text{const.}$ zu Widersprüchen führt. Bei der Probe MTM20 ist die Energie E_2 bei 308 K größer als E_1 und damit ist der Ausgangspunkt des Richter-Modells nicht gegeben. Dieser Widerspruch erklärt sich aus der Variation von τ_0 von $3.28 \cdot 10^{-2}$ sec bis 0.93 sec. Dieses Ergebnis läßt, trotz einiger Vorbehalte, eine wichtige Schlußfolgerung zu: Der Wert von τ_0 ist bedeutend größer als bei der thermischen Nachwirkung (Vgl. Kap. 2.3.). Ein τ_0 in der Größenordnung von 10^{-10} sec hätte eine stärkere Verschiebung

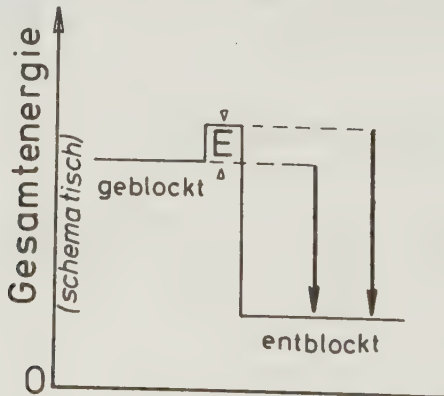


Abb. 7.4.3.2. Modell zum Verständnis des präexponentiellen Faktors τ_0 in der Arrhenius-Gleichung. τ_0 ist der Grenzwert von τ für die Aktivierungsenergie $E \rightarrow 0$; τ_0 entspricht der minimalen Relaxationszeit.

von τ_1 bei einer Temperaturerhöhung zur Folge als sich aus den registrierten VIM-Kurven ergibt.

Zur Deutung von τ_0 sind im einzelnen folgende Relaxationsmechanis-

men denkbar:

1. Diffusion atomarer Gitterfehler infolge magnetoelastischer Wechselwirkung (z.B. Spannungsgradient in einer Blochwand). Durch die Folge von atomaren Sprungprozessen über weite Strecken wird der effektive Faktor τ_0 für den Übergang zwischen aktiviertem und Grundzustand größer. Bedeutet ν die atomare Sprungfrequenz der Fehlstellenwanderung, δ_B die Blochwanddicke, dann ist die, für Diffusionsprozesse, maßgebende Zeit τ_D von der Größenordnung (Seeger et al., 1965):

$$\tau_D = \frac{1}{2\nu} \cdot (\delta_B/a_0)^2 \quad (23)$$

mit a_0 = Gitterkonstante. Für die Titanomagnetite gilt: Unter Vernachlässigung der Spannungsanisotropie berechnete Appel (1980) die Wanddicke δ_B in Titanomagnetiten $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ für $x = 0.62$ aus dem Minimum der Summe von Austauschenergie E_a und der Kristallanisotropie E_k (nach Lilley, 1950). Es ergibt sich eine Blochwanddicke $\delta_B \approx 2500 \text{ \AA}$. Mit diesem Wert und einer Sprungfrequenz $\nu \approx 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ ergibt sich ein $\tau_D = 4.3 \cdot 10^{-6} \text{ sec}$ (a_0 aus Tab. 4.1.). Die Diffusionsnachwirkung ist um etwa einen Faktor 10^4 langsamer als die Orientierungsnachwirkung. Eine Streuung der Blochwanddicken δ_B ist aus folgenden Gründen möglich: Durch die komplizierte Kationverteilung der Titanomagnetite (Richards et al., 1973), ist eine lokale Variation der Kristallanisotropie in Betrag und Richtung denkbar. Weiterhin ist die Spannungsanisotropie ein wichtiger Faktor für den Magnetisierungszustand der Titanomagnetite (Vgl. Bemerkungen weiter unten). Aus einer inhomogenen Spannungsverteilung resultiert eine Verbreiterung der Blochwände. Starke Variationen der inneren Spannungen in Betrag und Richtung werden von Appel (1983) als Ursache dafür genannt, daß in größeren Teilvolumina mit der Bitter-Methode keine Blochwände erkennbar sind. In diesen Bereichen ist die Richtung der spontanen Magnetisierung nicht konstant.

Aus den berechneten τ_0 in Tab. 7.4.3.1. kann man umgekehrt mit

Gl. (23) die Blochwanddicke δ_B bestimmen. Bei einer Sprungfrequenz $\nu = 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ ergibt sich eine Variation von δ_B zwischen 10 μm und 230 μm . Diese Werte sind auch dann noch zu hoch, wenn man annimmt, daß sich die Zonen mit einer Streuung der spontanen Magnetisierung über das ganze Korn erstrecken. Die berechneten Wanddicken δ_B ergeben sich aus der angenommenen Sprungfrequenz ν . Es wäre deshalb zu fordern, daß die Sprungfrequenz ν wesentlich geringer als 10^{10} sec^{-1} ist. Die Diffusion über Entfernungen im μm -Bereich kann nur durch "neutrale" Gitterfehler (z.B. Leerstellen oder gelöste Atome) geschehen (Ladungsbilanz !). D.h. die Al- oder Mg-Ionen sind höchstens indirekt an der Diffusion beteiligt.

2. Kronmüller (1968) und Hohler & Kronmüller (1980) haben eine Vorstellung entwickelt, die die Diffusion von Versetzungen beschreibt. Die Relaxationserscheinungen entstehen infolge der magnetostriktiven Wechselwirkung zwischen den Blochwänden und den Versetzungen. Blochwände erzeugen innere Spannungen (magnetostriktive Eigenspannungen, Rieder, (1959)), die nach Peach & Köhler (1950) eine Kraft auf die Versetzungen ausüben. Die Versetzung versucht Positionen einzunehmen, in denen diese Wechselwirkungsenergie E^B nach einer Magnetisierungsänderung minimal ist. Sie wird dabei je nach Vorzeichen von E^B aus der Blochwand heraus oder hinein wandern. Durch diesen Vorgang vertieft sich die Potentialmulde (Vgl. Abb. 2.6.2.2.). Die Bewegung der Versetzung erfolgt dabei nicht reibungslos, sondern wird einerseits durch atomare Gitterfehler in der Blochwand oder durch angrenzende Versetzungen behindert. Die Aktivierungsenergie zur Überwindung der Hindernisse muß zum Teil thermisch aufgebracht werden. Die zeitliche Änderung der Auswölbung h der Versetzung folgt der Arrhenius-Gleichung:

$$\dot{h} = dh/dt = \nu_0 \cdot h_0 \exp(-E(h)/kT) \quad (24)$$

mit ν_0 = Sprungfrequenz

h_0 = Auswölbung der Versetzung pro Sprung

$E(h)$ = Aktivierungsenergie

3. Kopplung zwischen mechanischer und magnetischer Nachwirkung.

Dieses Modell kann als Erweiterung des vorhergehenden Versetzungsmodells aufgefaßt werden. Der enge Zusammenhang zwischen mechanischer und magnetischer Nachwirkung wurde bereits von Tobusch (1908) erkannt und experimentell an Eisen nachgewiesen. Die Änderung des äußeren Magnetfeldes führt über einen sprunghaften Anstieg der induzierten Magnetisierung zu lokalen Änderungen des Spannungszustandes im Ferromagnetikum. Die Größenordnung dieses Effekts ist von den Magnetostruktionskonstanten λ_{100} und λ_{111} abhängig. Im entmagnetisierten Zustand ist die Verteilung der inneren Spannungen ohne äußeren Druck isotrop. Nach Anlegen eines äußeren Feldes H_e wird ein anisotropes Spannungsfeld überlagert. Durch Diffusion von Gitterfehlern, insbesondere von Versetzungen, wird dieser aktivierte Spannungszustand abgebaut. Die Bewegung der Versetzung steht im dynamischen Gleichgewicht mit dem umgebenden Spannungsfeld p_{ij} (Weertman & Weertman, 1980):

$$\partial^2 h_i / \partial t^2 = 1/\rho \cdot \partial p_{ij} / \partial x_j \quad (25)$$

mit h_i (h_x, h_y, h_z) = Verschiebungsvektor, ρ = Dichte, p_{ij} = Spannungstensor. Die elastische Nachwirkung als Folge einer sprunghaften Änderung Δp_{ij} durch einen Ummagnetisierungsprozess kann durch thermisch aktivierte Versetzungen (Schöck, 1980) erfolgen. Die Reibung während der Relaxation hängt von der wechselseitigen Kopplung der Versetzungen untereinander ab. Daneben bewirken Fremdatome ebenso eine Reduktion der Gitterelastizität. Von der Änderung des Spannungszustandes wird wiederum umgekehrt die Magnetisierung beeinflusst.

Unterstützt wird diese Deutung von der Modellvorstellung der Domänenstrukturen bei Ti-reichen Titanomagnetiten, die von Appel (1983) entwickelt wurde. Dabei wurde eine hohe Spannungsempfindlichkeit der Bereichsstrukturen beobachtet. Diese wird zurückgeführt auf die Dominanz der Spannungsanisotropie gegen-

über der Kristallanisotropie bei relativ kleinem Druck.

Demnach bewirken alle spannungsgekoppelten Diffusionsprozesse (Spannungsrelaxation) große Änderungen der Magnetisierung und damit große Viskositätskoeffizienten.

Die genannten Diffusionsprozesse können als plausible Erklärung für die Größenordnung von τ_0 angesehen werden.

Kennzeichnend für die Diffusionsprozesse ist, daß die Gleichgewichtseinstellung der Magnetisierung nach einer Feldänderung durch eine Folge von zahlreichen, aufeinander folgenden Aktivierungsschritten zustande kommt. Die Blochwände gelangen also nicht durch wenige Barkhausensprünge in den Zustand kleinster freier Enthalpie.

Bei diesem Prozess spielen die Versetzungen wahrscheinlich eine wesentliche Rolle. Man unterscheidet zwei Typen von Versetzungen, nämlich die Stufen- und die Schraubenversetzung. Der Bewegungsmechanismus einer Stufenversetzung läßt sich mit der Bewegung einer Falte über einen Teppich vergleichen. Die Verschiebung der Falte erfordert eine wesentlich geringere Kraft als die Bewegung des gesamten Teppichs. Wenn die Bindungskräfte im Kristall nicht richtungsgebunden sind, dann ist die äußere Spannung, die benötigt wird, um die Versetzung zu bewegen, in der Größenordnung von 1 N/cm^2 , wahrscheinlich sogar geringer (Kittel, 1980).

Die Versetzungsdichte, definiert als die Zahl der Versetzungslinien, die eine Einheitsfläche im Kristall schneiden, reicht von 10^2 Versetzungen/ cm^2 bis 10^{12} Versetzungen/ cm^2 in stark deformierten Metalkristallen. Soffel (1970) ermittelte eine Versetzungsdichte von etwa $5 \cdot 10^6$ Versetzungen/ cm^2 in Titanomagnetiten von natürlichen Basalten. Die Versetzungsdichte ist stark von den Abkühlungsbedingungen der Schmelze abhängig. Die Abkühlgeschwindigkeit der gesinterten Proben ist um einen Faktor 10^6 bis 10^8 höher als bei den natürlichen Basalten. Aus diesem Grund ist der Wert der Versetzungsdichte in den natürlichen Titanomagnetiten eine Untergrenze für die dotierten synthetischen Proben.

Die bisherigen Aussagen stützen sich auf die Untersuchung der

VIM(t, T)-Kurven.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß der zeitliche Verlauf der viskosen Remanenz verschieden von den VIM-Kurven ist (Abb. 7.4.1.1. und 7.4.1.2.). Insbesondere findet bei den VIM-Kurven kein erkennbarer Übergang von einem nicht-logarithmischen Verlauf der Magnetisierung zu einer logarithmischen zeitlichen Änderung der Remanenz statt. Es ist jedoch durchaus verständlich, daß der zeitliche Ablauf der Magnetisierungsänderung während der Zunahme der Magnetisierung sich von der viskosen Remanenz unterscheidet, wenn die Diffusionsnachwirkung vorherrscht. In Kap. 2.6.2. wurde nur ein spezieller Fall der Diffusionsnachwirkung vorgestellt, nämlich der, daß die Magnetisierungsänderung nach der Wartezeit t_i erfolgt. Die diffusive Nachwirkung beruht dabei auf der Desakkomodation im Nullfeld.

Während der Aufmagnetisierungszeit t_a finden im Feld H_e ebenfalls Desakkomodationsvorgänge statt. Die resultierende Potentialabsenkung durch die Diffusion von Gitterfehlern findet jedoch, im Gegensatz zur Desakkomodation im Nullfeld simultan zur Nachwirkung der Magnetisierung statt. Daraus ergibt sich einerseits eine andere Verteilung der Potentialabsenkung als nach der Wartezeit t_i . Andererseits ist die Zeitspanne $t_a = 15$ min, die für die Desakkomodation im Feld H_e zur Verfügung steht, dreimal so groß, wie die Wartezeit t_i , in der die Desakkomodation im Nullfeld stattfindet.

Damit lassen sich qualitativ die Unterschiede zwischen dem Ablauf der viskosen induzierten und der viskosen remanenten Magnetisierung begründen.

8. Viskose Magnetisierung der DSDP-Basalte

8.1. Übersicht

Das Streifenmuster der marinen Magnetfeldanomalien beruht auf einer thermoremanenten Magnetisierung (TRM) der tholeiitischen Ozeanbasalte. Nach der Hypothese des Sea-floor-spreadings hat sich die zeitliche Polaritätsfolge des erdmagnetischen Feldes durch die kontinuierliche Neubildung der Kruste an den mittelozeanischen Rücken in eine laterale Magnetisierungsverteilung abgebildet. Die Träger der Remanenz sind Titanomagnetite bzw. -maghemite mit einer eng begrenzten ursprünglichen Zusammensetzung um $x = 0.62$ (Johnson & Hall, 1978; Petersen et al., 1979). Auffallend an den ozeanischen Magnetfeldanomalien ist eine deutliche Amplitudenvariation: Symmetrisch zum mittelozeanischen Rücken erfolgt mit zunehmendem Alter der Kruste eine drastische Reduzierung der Magnetfeldamplitude bis zu einem Minimum zwischen 20 bis 30 Mio. Jahren. Für höheres Alter - dem entspricht ein größerer Abstand zum Rücken - nehmen die Amplituden der Anomalien wieder langsam zu. Davon ausgenommen sind größere Bereiche der Ozeankruste - sogenannte Quiet-Zones - die keine Magnetfeldanomalien aufweisen. Aufgrund des Alters unterscheidet man die kretazische und die jurassische Quiet-Zone. Zur Erklärung der Quiet-Zones gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Ansätze: Entweder fand in den betreffenden Zeiträumen keine Umpolung des Erdmagnetfeldes statt, oder der magnetische Kontrast benachbarter Blöcke hat sich im Lauf der Zeit nivelliert.

Zahlreiche Untersuchungen wurden durchgeführt, um in erster Linie die Amplitudenvariation der Anomalien durch gesteinsmagnetische Messungen zu erklären.

Vorrangig für die zeitliche Änderung der magnetischen Eigenschaften der ozeanischen Kruste ist die Tieftemperaturoxidation (Maghemitisierung) der stöchiometrischen Titanomagnetite (Irving et al.;

1970; Lowrie et al., 1973): Darunter versteht man die Ausbildung einer Kationdefektstruktur in Folge hydrothermaler Alteration bei Temperaturen unterhalb von 300°C. Der Oxidationsmechanismus beruht auf der Eisen-Emigration aus dem Spinell (Eisenach, 1978), wobei das Eisen-Titan-Verhältnis konstant bleibt. Mit fortschreitender Maghemitisierung, d.h. mit zunehmendem Alter der Basalte, nehmen die Curietemperatur T_c der Titanomaghemite und die Koerzitivkraft H_c zu, die Gitterkonstante a_0 nimmt dagegen ab. Die Sättigungsmagnetisierung $I_s(z)$ zeigt dabei eine Abnahme bis zum Oxidationsgrad $z = 0.60$ und für $z > 0.6$ wieder eine Zunahme (Petersen et al., 1979; Prévot et al., 1981). Die Richtung der remanenten Magnetisierung bleibt während der Oxidation nahezu unverändert (Marshall & Cox, 1972).

Die Auswertung zahlreicher Bohrungen, die im Rahmen des DSDP-Projekts durchgeführt wurden, hat gezeigt, daß die Amplitudenvariation der Magnetfeldanomalien näherungsweise mit der mittleren Intensitätsverteilung der Ozeanbasalte ($\sim I_s(z)$) korreliert (Bleil, 1981; Geiß, 1983).

Diese langperiodische Modulation des magnetischen Signals der Kruste durch mineralogische Veränderungen, ist überprägt von zeitlichen Magnetisierungsveränderungen innerhalb der Dauer einer Epoche. In dieser Zeitspanne findet zwar bereits eine erkennbare Oxidation der Titanomagnetite im Bereich des zentralen mittelozeanischen Rückens statt. Davon abgesehen sind jedoch, seit der letzten Umpolung des Erdmagnetfeldes vor etwa 700 000 Jahren (Brunhes-Epoche), die viskosen Magnetisierungsprozesse maßgebend. Sie führen zu einer zeitlichen Änderung der Magnetfeldanomalien im gesamten Profil vom Rücken bis zu den Kontinentalrändern.

Lowrie (1973) gab entscheidende Impulse, um großräumige Strukturen, wie die Quiet-Zones, durch das viskose Verhalten der Titanomagnetite zu deuten. In den letzten 10 Jahren führte diese Diskussion zu einer Reihe von Untersuchungen.

Eine zusammenfassende Darstellung des gegenwärtigen Kenntnisstandes der magnetischen Viskosität der Ozeanbasalte wird einerseits durch die unterschiedlichen Meßbedingungen (Vorbehandlung, Zugfeld, etc.) erschwert. Andererseits werden zur Darstellung der Ergebnisse verschiedene Meßgrößen bevorzugt: Neben dem Viskositätsindex nach Thellier (Plessard & Prévot, 1977; Prévot, 1981), werden häufig das Verhältnis von VRM/NRM (Lowrie & Kent, 1976, 1978; Smith, 1978) oder die Viskositätskoeffizienten S_a und S_d (Lowrie, 1973; Dunlop & Hale, 1977; Wayman & Evans, 1977) angegeben. Ohne Kenntnis der Feldabhängigkeit der viskosen Magnetisierung oder der Abhängigkeit der VIM bzw. VRM vom Magnetisierungszustand läßt sich kein einheitliches Bild erstellen.

Generell sind zwei Trends der viskosen Magnetisierung von Ozeanbasalten erkennbar: Die grobkörnigen Basalte weisen eine hohe Viskosität auf, die mit dem Oxidationsgrad z ansteigt.

Özdemir & Banerjee (1981), sowie Moskowitz & Banerjee (1981) untersuchten den Zusammenhang zwischen viskoser Magnetisierung und dem Oxidationsgrad z an synthetischen Titanomagnetiten. Sie fanden für Einbereichsteilchen eine Zunahme von S_a und S_d im Bereich $z > 0.6$. Dagegen zeigen die sogenannten Pseudoeinbereichsteilchen (PSD) in diesem Bereich eine Abnahme von S_a und S_d und bereits vorher bei $z = 0.4$ ein Maximum der Viskositätskoeffizienten.

Die Interpretation dieser Ergebnisse ist durch die kurze Beobachtungszeit der viskosen Zu- bzw. Abnahme im Vergleich zur Dauer natürlicher Prozesse eingeschränkt (Vgl. Kap. 2.7.). Dunlop & Hale (1977) schlagen deshalb vor, durch Messungen bei höheren Temperaturen das Langzeitverhalten der viskosen Magnetisierung zu simulieren. Der formale Zusammenhang ist für Einbereichsteilchen durch Gl. (12) Kap. 2.6.1. gegeben. Die Durchführung der Schaltexperimente bei höheren Temperaturen scheint auch im Hinblick auf die Temperaturvariation innerhalb der Kruste zu realistischeren Ergebnissen zu führen (Smith, 1984). Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Isothermen mit zunehmendem Abstand vom aktiven Rücken tiefer in der basaltischen Schicht liegen. Der geothermische Temperatur-

gradient liegt in der Größenordnung von $0,11^{\circ}\text{C}/\text{m}$ bei einem Alter der Kruste (Leg 69, Hole 504 B) von etwa 6 Mio. Jahren (Becker et al., 1983). In der Nähe des Rückens wird dieser Wert übertroffen, während für die ältere ozeanische Kruste der mittlere Temperaturgradient abnimmt.

8.2. Beschreibung der Proben

Bei der Wahl der Proben wurden folgende Punkte berücksichtigt:

1. Der Oxidationsgrad der Proben überstreicht einen Bereich von $z = 0.2$ bis 0.7 und kann damit als repräsentativ für die durchschnittlichen Ozeanbasalte angesehen werden.
2. Änderungen der Kornspektren der Proben mit unterschiedlichem Oxidationsgrad sind vernachlässigbar.
3. Die chemische Zusammensetzung der Titanomagemite ist bekannt. Variationen der Fremdkationenkonzentration finden in engen Grenzen statt.

Speziell wurden Proben aus den DSDP Legs 73 (Südatlantik) und 54 (Galapagos Ridge) untersucht.

Es wurden fünf Proben, zwei aus der Leg 54-Bohrung 425 und drei aus der Leg 73-Bohrung 524, ausgewählt. Zur Eignung und Charakterisierung sind folgende Punkte anzuführen:

Diese Bohrungen wurden in weit voneinander getrennten Altersbereichen der marinen Kruste niedergebracht. Das mittlere Alter der Leg 73-524-Basalte beträgt 70 bis 75 Mio. Jahre (Petersen, 1983) und das der Leg 54-425-Bohrung liegt bei etwa 1,8 Mio. Jahren (Petersen & Roggenthen, 1980). Der Oxidationsgrad umfaßt das Intervall $0.23 < z < 0.7$ (Zusammenstellung der Daten in Tab. 8.2.1.). Dabei

wurde z nur aus der Curietemperatur T_c mit Hilfe der Beziehung von Petersen et al., (1979) ermittelt. Leider gelang es nicht, den Bereich $z \leq 0.2$ durch Proben zu belegen. Hier wäre ein Anschluß an die Daten der synthetischen stöchiometrischen ($z = 0$) Titanomagnetite wünschenswert gewesen.

Die Diagnose des Bereichszustandes stützt sich auf die Messung der Hystereseparameter (Koerzitivremanenz H_{rc} , Koerzitivkraft H_c , Sättigungsmagnetisierung I_s und Sättigungsremanenz I_{rs}) und auf erzmikroskopische Untersuchungen.

Die Bereiche $2 < H_{rc}/H_c < 4$ und $0.09 < I_{rs}/I_s < 0.3$ sind ein hinreichender Indikator für das PSD-Verhalten der Proben (Day et al., 1976). Die erzmikroskopische Beobachtung ergibt, daß die Titanomagnetite als die vorherrschende magnetische Phase zu betrachten sind. Eine untergeordnete Stellung nehmen die generell auftretenden Eisensulfide Pyrrhothit und Pyrit ein. In den Abb. 8.2.1.a. und 8.2.2.a. werden jeweils an einem Beispiel aus Leg 54 und Leg 73 die morphologischen Unterschiede zwischen Titanomagnetiten und Sulfiden deutlich gemacht. Bei den jüngeren Basalten aus Leg 54 zeigen die Titanomagnetitkörner vorzugsweise Skelettstruktur. Die Korngröße der Titanomagnetite reicht von einem Durchmesser $\phi < 1 \mu m$ über den ganzen Korngrößenbereich unter verschiedenster morphologischer Ausprägung, bis zu Korndurchmessern mit $\phi > 100 \mu m$. Die Form der Sulfide reicht von kugelförmigen Körnern bis hin zu xenomorphen Ausbildungen in Verbindung mit Titanomagnetitkomplexen.

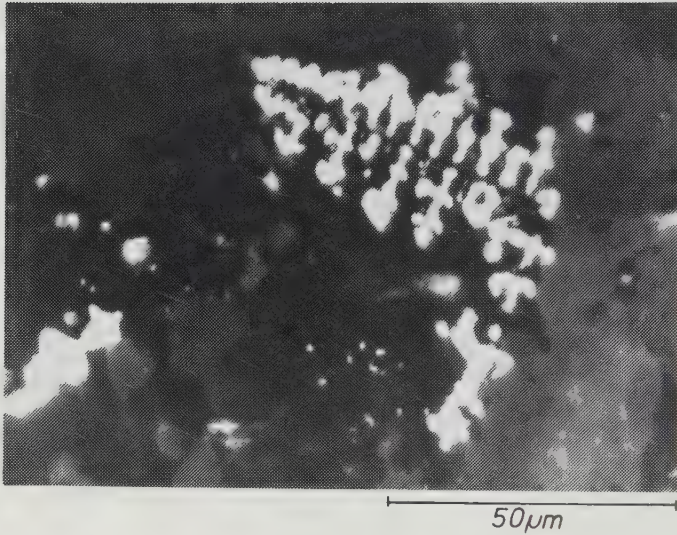
Es wurde versucht, die Kornspektren quantitativ zu messen. Die Schwierigkeit liegt dabei darin, daß man zur Bestimmung des mittleren Korndurchmessers über größere Komplexe (ausgedehnte zusammenhängende Skelettstrukturen oder durch zahlreiche Schrumpfrisse weitgehend unterteilte, stark oxidierte Körner) mit nicht vernachlässigbarer interner magnetostatischer Wechselwirkung optisch integrieren muß. Die repräsentativen Beispiele in Abb. 8.2.1.b. und 8.2.2.b. zeigen die Häufigkeitsverteilungen $N(\phi)$ der Titanomagnetit- und Sulfidkörner. Es ist eine Verschiebung des Schwerpunktes

Probe	$T_c [^{\circ}C]$	Z^*	$G [Am^2 kg^{-1}]$	I_{rs}/I_s	$H_c [A/m]$	H_{cr}/H_c	$\varepsilon [\%]$
Leg 54 425-7-2, 34-37	157	0,23	1,2	0,19	$1,25 \cdot 10^4$	2,1	2,4
Leg 54 425-7-1, 90-93	197	0,42	1,1	0,22	$2,8 \cdot 10^4$	2,35	4,1
Leg 73 524-34-1, 90-93	260	0,61	1,15	0,29	$4,7 \cdot 10^3$	3,8	3,1
Leg 73 524-34-1, 115-117	280	0,68	1,38	0,17	$6,2 \cdot 10^3$	3,65	5,8
Leg 73 524-33-2, 104-136	300	0,71	0,93	0,14	$5,1 \cdot 10^3$	3,1	5,2

* Die Ermittlung des Oxidationsgrades Z geschieht mit der von Petersen et al. (1979) an Ozeanbasalten gefundenen Beziehung $Z(T_c)$.

Tabelle 8.2.1. Zusammenstellung der Kenngrößen der untersuchten DSDP-Basaltproben mit T_c = Curietemperatur, I_s = Sättigungsmagnetisierung, I_{rs} = Sättigungsremanenz, H_c = Koerzitivkraft, H_{cr} = Koerzitivremanenz und ε = optisch ermittelte Erzkonzentration, G = spezifische Sättigungsmagnetisierung.

a)



b)

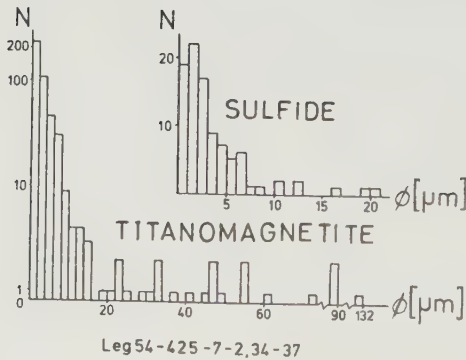
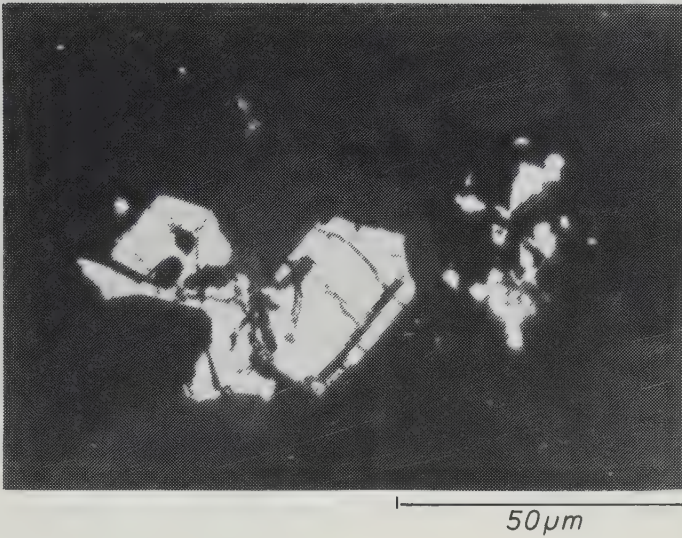


Abb. 8.2.1.a. Anschliff der Probe 425-7-2, 34-37 nach mechanischem Polieren. Charakteristisch ist die Anordnung der Titanomagnetite (weiße Flächen) in sogenannten Skelettmustern. Diese Strukturen entstehen durch ein sehr schnelles Abkühlen der basaltischen Schmelze am mittelozeanischen Rücken. Die sulfidischen Körner sind an ihrem erhöhten Reflexionsvermögen erkennbar.

b. Histogramm der Teilchengrößen von Titanomagnetit- und Sulfidkörnern. Die ausgemessenen Schnittflächen der Erzkörner im Anschliff wurden auf kugelförmige Teilchen mit dem Durchmesser ϕ umgerechnet.

a)



b)

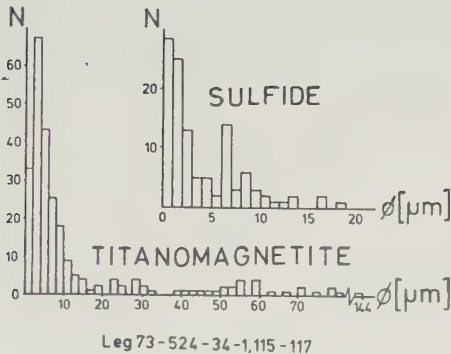


Abb. 8.2.2.a. Anschliff der Probe 524-34-1, 115-117 nach mechanischem Polieren. Bei den großen Teilchen in der Bildmitte handelt es sich um Titanomagnetitkörner. Die bereits fortgeschrittene Tieftemperaturoxidation ist durch die starke Zerklüftung und die Schrumpfrisse bei den Erzkörnern erkennbar. Die Abnahme der Gitterkonstante im Lauf der Oxidation bewirkt eine Schrumpfung der Körner bzw. einzelner Bereiche gegenüber der umgebenden Matrix. Bei dem etwa kugelförmigen Teilchen links von der Bildmitte handelt es sich wieder um ein Sulfidkorn.

b. Teilchenspektrum der Titanomagnetit- (-maghemit) und Sulfidkörner der Probe 524-34-1, 115-117.

der Verteilung der stark oxidierten Leg 73-Basalte zu größerem ϕ gegenüber den schwach oxidierten Proben erkennbar. Die Verteilungen liegen jedoch weitgehend innerhalb der Toleranzgrenzen für das PSD-Verhalten. Moskowitz (1980) leitet theoretisch einen PSD-TD (two domain) Übergang ab, der zwischen $\phi = 2 \mu\text{m}$ bei $z = 0.2$ und $\phi = 8 \mu\text{m}$ bei $z = 0.7$ verläuft. Im Trend dieses Übergangsbereichs liegen die Verschiebungen der Spektren mit steigendem z .

Für einzelne Proben (Leg 73-524-33-2, 104-106 und Leg 73-524-34-1,90-93) liegen Mikrosondenanalysen vor (Petersen, 1983). Größere Bereiche der Bohrung 524 wurden von Dietrich et al. (1983) und Housden et al. (1983) untersucht. Erzmikroskopische und chemische Analysen von Leg 54 Bohrung 425 wurden von Schrader & Furbish (1980) vorgelegt.

Innerhalb der Fehlergrenzen wird die bereits in Kap. 3. vorgestellte charakteristische Zusammensetzung der marinen Basalte bestätigt. Die Proben weisen hinsichtlich der Kornspektren und der Zusammensetzung der Titanomagemite eine ausreichende Homogenität auf.

8.3. Durchführung der Messungen und Ergebnisse

Die Messungen der viskosen induzierten Magnetisierung $VIM(t, T)$ und der viskosen Remanenz $VRM(t, T)$ wurden im Temperaturintervall von 19°C bis 175°C durchgeführt. Die Proben wurden zunächst als kompakte Proben (Zylinder mit einem Durchmesser $\phi = 2,54 \text{ cm}$ und einer Höhe $h = 2,3 \text{ cm}$) gemessen. Vor jeder Messung wurden sie Wechselfeld-entmagnetisiert (mit $\tilde{H}_{\text{max}} = 79,6 \text{ kA/m}$, Vgl. Kap. 7.3.) und in der Meßapparatur im Nullfeld während der Wartezeit $t_i = 40 \text{ min}$ bis auf die Meßtemperatur erhitzt.

Die Temperaturverteilung in der Probe wurde durch folgende Testmessung untersucht: Eine Probe aus dem Leg 73 wurde so erhitzt, daß nur eine Stirnfläche des Probenzylinders an einer beheizten

Innenfläche des Ofens anliegt. Die gegenüberliegende Fläche und die Mantelfläche haben keinen Kontakt zu einer Innenwand des Probenschachts. Der freie Zwischenraum des Probenschachts wurde mit Quarzwolle ausgefüllt. Das Thermoelement wurde im Zentrum der nicht beheizten Zylinderfläche positioniert. Es wurde die Temperatur an diesem Punkt gemessen, wenn die gegenüberliegende Proben-seite auf 200°C erwärmt wird. Dazu ist es notwendig, daß sich der Ofen vor Beginn der Messung auf Raumtemperatur befindet und dann sehr schnell die Endtemperatur von 200°C annimmt. Die annähernd sprunghafte Erhöhung der Ofentemperatur wurde folgendermaßen erreicht: Durch eine Pumpvorrichtung wird das Öl vom Thermostaten durch den Ofen geleitet. Bei ausgeschalteter Pumpe kann das Silicon-Öl im Thermostaten vorgeheizt werden. Wird die Pumpe eingeschaltet, stellt sich der Ofen innerhalb weniger Minuten sehr genau auf die Thermostatterperatur ein.

Die Messung ergibt, daß die Temperaturdifferenz zwischen beheizter Proben-seite und dem Temperaturmeßpunkt etwa 30 min nach dem Erhitzen des Ofens kleiner als 1°C ist.

Um die homogene Temperaturverteilung am Ende der Aufheizzeit ($t_i = 40$ min) in der Probe zu gewährleisten, wurde in die Heizkammer zusätzlich Silicon-Öl gefüllt, sodaß die Probe vollständig im Ölbad liegt. Dadurch wird der Wärmeübergang zwischen der Innenwand der Heizkammer und der Probe erhöht. Die Wärmezufuhr erfolgte über die gesamte Oberfläche der Probe. Diese Maßnahmen sind ausreichend, um die Solltemperatur in der Probe innerhalb der Heizzeit zu erreichen.

Die viskosen Magnetisierungsänderungen im Feld $H_e = 79,6$ A/m wurden im Intervall 15 sec bis 1000 sec mit einem $X(t)$ -Schreiber aufgezeichnet. Die Messungen an einer Probe wurden unmittelbar nacheinander - mit Abkühlungs- und Entmagnetisierungspausen - bei den verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Mineralogisch-chemische Änderungen der magnetischen Komponenten sind bei den verwendeten Meßtemperaturen nicht zu erwarten.

Die Meßergebnisse sind in den Abbildungen 8.3.1. bis 8.3.5. zusammengestellt. Jeweils in den oberen Hälften sind die Montagen der VIM(t, T) und der VRM(t, T) abgebildet.

Der Verlauf der viskosen Magnetisierung zeigt gewisse Ähnlichkeiten zur VIM und VRM der dotierten Titanomagnetitproben. Innerhalb des Registrierintervalls kann die zeitliche Magnetisierungsänderung nicht durch einen konstanten Viskositätskoeffizienten beschrieben werden. Die Steigung der viskosen induzierten Magnetisierung ist in der Regel im Bereich von 100 sec bis 500 sec maximal. In den daran anschließenden Randbereichen findet eine stetige Änderung des differentiellen Viskositätskoeffizienten $S_a^{diff}(t)$ statt.

Bei den synthetischen Proben konnte eine Abhängigkeit der Kurvenform von der Temperatur festgestellt werden. Die Basaltproben zeigen zwar ebenfalls wieder zu Beginn der Registrierung einen Übergangsbereich, in dem $S_a^{diff}(t)$ zunimmt, und am Ende der Registrierung eine Art Sättigung der VIM (Ausnahme, z.B.: Probe Leg 54-425-7-1,90-93 bei 412 K), jedoch ist keine systematische Temperaturabhängigkeit dieser nicht-logarithmischen Anteile erkennbar. Außerdem treten von Probe zu Probe keine prägnanten Unterschiede des Zeitverhaltens der VIM auf.

Die Variation der Meßtemperatur drückt sich sehr stark in der Nachwirkungsamplitude, d.h. in der pauschalen viskosen Magnetisierungsänderung aus und nur sehr schwach in der Kurvenform. Als typisches Beispiel kann hier die Probe 524-34-1,115-117 aus Leg 73 gelten. Bei $T = 332$ K und $T = 372$ K tritt eine sprunghafte Zunahme der viskosen Magnetisierungsänderung zur jeweiligen vorhergehenden Messung auf. Zwischen $T = 392$ K und $T = 412$ K wird umgekehrt eine ebenso starke Abnahme der pauschalen Magnetisierungsänderung beobachtet.

Spiegelbildlich dazu verhält sich die viskose Remanenz. Dies gilt besonders für die Proben aus Leg 73. Die VRM-Kurven sind fast aus-

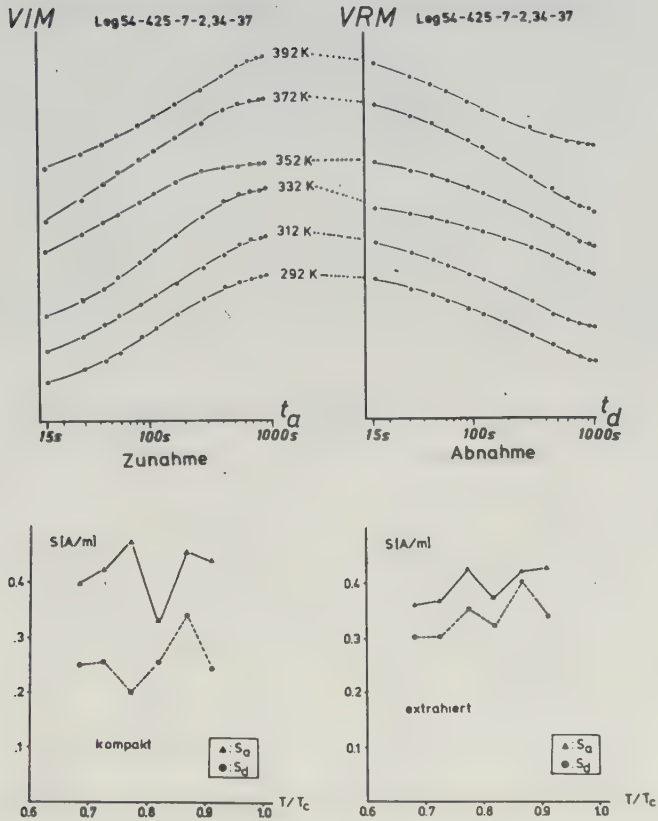


Abb. 8.3.1. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Viskosität der Probe 425-7-2, 34-37 im Meßintervall $15 \text{ sec} \leq t_a, t_d \leq 1000 \text{ sec}$. Im oberen Teil sind die Montagen der $VIM(t, T^a)$ und $VRM(t, T)$ -Kurven bei der Messung der kompakten Probe abgebildet. Links unten sind die entsprechenden mittleren Viskositätskoeffizienten S_a^m für die Zunahme und S_d^m für die viskose Abnahme als Funktion der reduzierten Temperatur aufgetragen. Rechts unten ist die analoge Darstellung der Ergebnisse bei Messung der extrahierten Proben abgebildet.

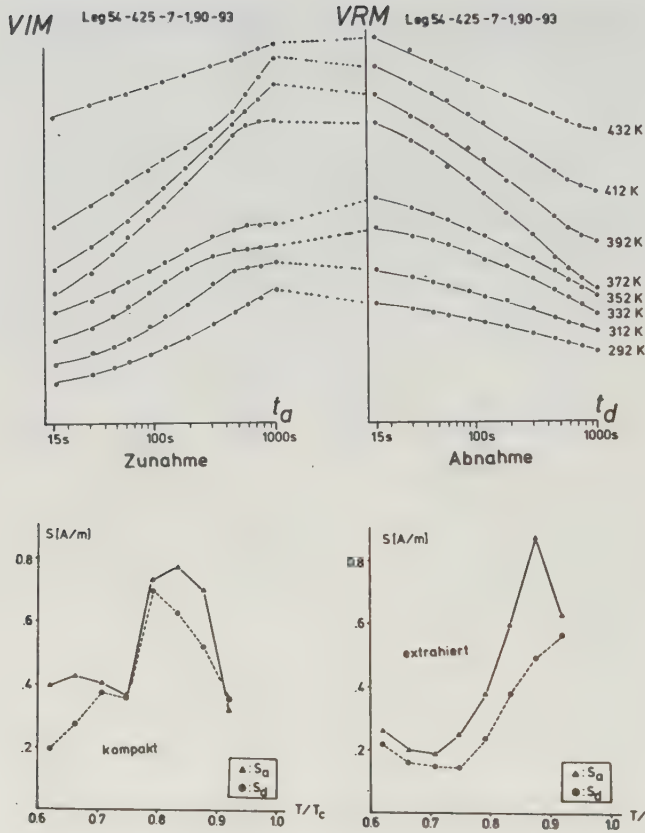


Abb.8.3.2. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Viskosität der Probe 425-7-1, 90-93 im Meßintervall $15 \text{ sec} \leq t, t_d \leq 1000 \text{ sec}$. Im oberen Teil sind die Montagen der $VIM(t, T^a)$ und $VRM(t, T)$ -Kurven bei der Messung der kompakten Proben abgebildet. Links unten sind die entsprechenden mittleren Viskositätskoeffizienten S^m für die Zunahme und S^m für die viskose Abnahme als Funktion der reduzierten Temperatur aufgetragen. Rechts unten ist die analoge Darstellung der Ergebnisse bei Messung der extrahierten Proben abgebildet.

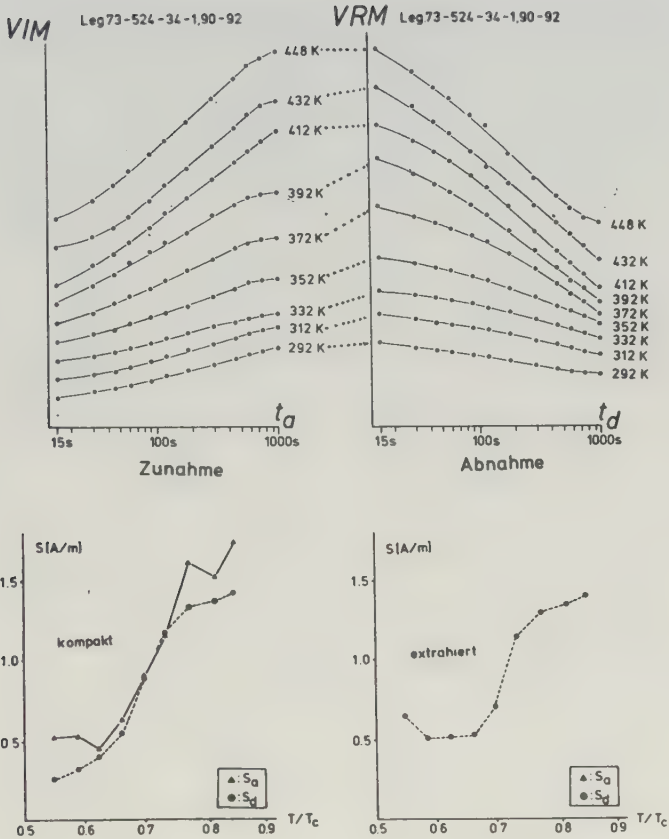


Abb. 8.3.3. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Viskosität der Probe 524-34-1, 90-93 im Meßintervall $15 \text{ sec} \leq t_a, t_d \leq 1000 \text{ sec}$. Im oberen Teil sind die Montagen der $VIM(t, T)^a$ und $VRM(t, T)$ -Kurven bei der Messung der kompakten Proben abgebildet. Links unten sind die entsprechenden mittleren Viskositätskoeffizienten S_a^m für die Zunahme und S_d^m für die viskose Abnahme als Funktion der reduzierten Temperatur aufgetragen. Rechts unten ist die analoge Darstellung der Ergebnisse bei Messung der extrahierten Proben abgebildet.

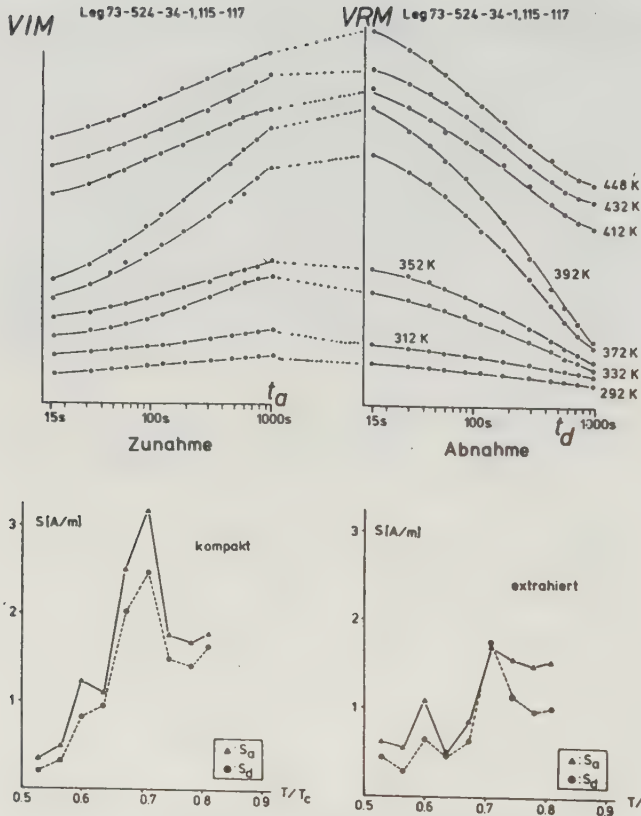


Abb. 8.3.4. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Viskosität der Probe 524-34-1, 115-117 im Meßintervall $15 \text{ sec} < t, t_d < 1000 \text{ sec}$. Im oberen Teil sind die Montagen der $VIM(t, T)$ und $VRM(t, T)$ -Kurven bei der Messung der kompakten Proben abgebildet. Links unten sind die entsprechenden mittleren Viskositätskoeffizienten S_a^m für die Zunahme und S_d^m für die viskose Abnahme als Funktion der reduzierten Temperatur aufgetragen. Rechts unten ist die analoge Darstellung der Ergebnisse bei Messung der extrahierten Proben abgebildet.

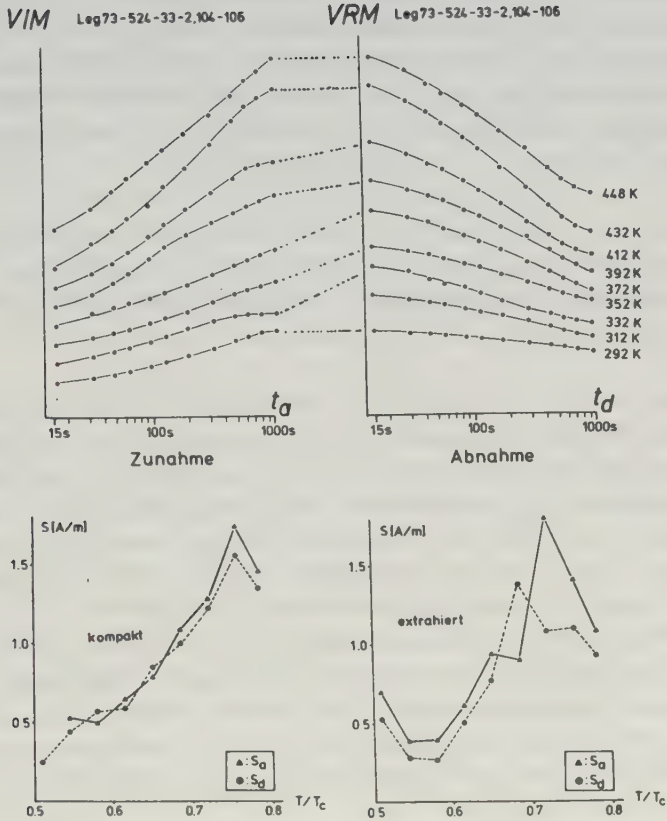


Abb. 8.35. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Viskosität der Probe 524-33-2, 104-106 im Meßintervall $15 \text{ sec} < t_a, t_d < 1000 \text{ sec}$. Im oberen Teil sind die Montagen der VIM(t, T) und d VRM(t, T)-Kurven bei der Messung der kompakten Proben abgebildet. Links unten sind die entsprechenden mittleren Viskositätskoeffizienten S_a^m für die Zunahme und S_g^m für die viskose Abnahme als Funktion der reduzierten Temperatur aufgetragen. Rechts unten ist die analoge Darstellung der Ergebnisse bei Messung der extrahierten Proben abgebildet.

schließlich "gebogen". Es bestehen Ähnlichkeiten der Zeitabhängigkeit der VRM der vorliegenden Proben mit den Registrierungen von Testarmata & Gose (1984) (Vgl. Abb. 7.4.3.1.) an DSDP-Proben der Leg 76-Bohrung 534A, sowie mit einzelnen VRM(t, T)-Kurven von Proben aus Leg 37-Bohrung 332B, die von Dunlop & Hale (1977) gemessen wurden.

Zunächst soll die Frage untersucht werden, ob die Abweichungen der VIM bzw. VRM vom logarithmischen Verlauf von der Relaxation von Einbereichsteilchen herrühren. Diese Interpretation wurde von Testarmata & Gose (1984) vorgeschlagen (Vgl. Kap. 7.4.3.).

Bei einer breiten Streuung der Korngrößen der Titanomaghemite in einer Probe ist eine quantitative Bestimmung der Korngrößenfraktion von Einbereichsteilchen nur bedingt möglich. Die "magnetische" Diagnose des Bereichszustandes der magnetischen Partikel liefert nur eine mittlere, repräsentative Korngrößenverteilung der gesamten Probe. Bei den Titanomaghemiten findet der Übergang von Einbereichs- zu Mehrbereichsteilchen bei einem mittleren Korn-durchmesser von etwa einem μm statt (Soffel, 1971; Dunlop, 1981). Deshalb ist mit dem Lichtmikroskop nur ein begrenzter Korngrößenanteil von Einbereichsteilchen auflösbar. Daraus folgt, daß aus den bisherigen Untersuchungen in Kap. 8.2. keine ausreichenden Aussagen über die Korngrößenverteilung der Einbereichsteilchen abgeleitet werden können.

Wenn nur die Teilchengröße v maßgeblich für die Relaxationerscheinungen ist, dann gilt: Aus der Arrhenius-Gleichung (5) läßt sich für Einbereichsteilchen unmittelbar folgender Zusammenhang für die Korngrößenverteilung, definiert als $f(v)dv$ in den Grenzen $v_1 \leq v \leq v_2$ ableiten:

$$v_{1,2} = 8\pi kT / (\mu_0 \cdot I_s \cdot H_c) \cdot \ln(\tau_{1,2} / \tau_0) \quad (26)$$

Dabei sind τ_1 und τ_2 die Zeitkonstanten, die nach Abb. 7.4.3.1. (bzw. Abb. 2.3.1.) die Grenzen von $f_R(\tau)d\tau = \text{const.}$ (Index R bezieht sich auf das Richter-Modell) beschreiben. Im Korngrößenbereich

von v_1 bis v_2 gilt für die Häufigkeitsverteilung $f_R(v)dv = \text{const.}$ mit $v_1 \leq v \leq v_2$. Gl. (26) gilt strenggenommen nur für die viskose Remanenz. Für die Relaxation im Feld $H_e \neq 0$ ist Gl. (16) in Kap. 6.2.1. gültig. Der Term $(1 - H_e/H_c)^2$ in Gl. (16) ist für $H_e = 79,6$ A/m bei den vorliegenden Proben mit $H_c > 10^4$ A/m näherungsweise gleich 1. Gl. (16) läßt sich unmittelbar in obige Gl. (26) umformen. Bei diesem Ansatz wird vorausgesetzt, daß die Koerzitivkraft H_c der Teilchen eine Konstante ist.

Der allgemeine Fall

$$(v \cdot H_c)_{1,2} = 8\pi \cdot kT / (I_s \cdot \mu_0) \cdot \ln (\tau_{1,2} / \tau_0) \quad (27)$$

ergibt bei Variation von v und H_c mit der Forderung $v \cdot H_c = \text{const.}$ (T, τ) das sogenannte Néel-Diagramm: $v \cdot H_c = \text{const.}$ (T, τ) ergibt bei der Darstellung von v als Funktion von H_c eine Schar von Hyperbeln (Abb. 8.3.6.). Dieser allgemeinere Fall wird vorläufig ausgeklammert.

Nimmt man an, daß die Teilchen kugelförmig sind, dann lassen sich mit Gl. (26) die größten und kleinsten Korndurchmesser $\varnothing_1$ und $\varnothing_2$, sowie die Bereiche $\Delta \varnothing = \varnothing_2 - \varnothing_1$ der Verteilung $f_R(\varnothing)d\varnothing = \text{const.}$ angeben. Die Häufigkeitsverteilung der Teilchenvolumina $f_R(v)dv$ kann in die Häufigkeitsverteilung der Korndurchmesser $f_R(\varnothing)d\varnothing$ übergeführt werden.

Zunächst wird an einem Beispiel die Größenordnung von $\varnothing_1, \varnothing_2$ unter der Voraussetzung $H_c = \text{const.}$ abgeschätzt. Als Beispiel dient die Registrierung der Probe 54-425-7-2, 34-37 bei der Temperatur $T = 292$ K.

Mit Gl. (8) wird bei $T = 292$ K ein $\tau_1 = 100$ sec und ein $\tau_2 = 720$ sec bestimmt. Setzt man diese Werte in Gl. (26) ein, dann erhält man mit $\tau_0 = 1,4 \cdot 10^{-11}$ sec (Stacey, 1959) die Volumina v_1 und v_2 (I_s, H_c bei $T = 292$ K aus Tab. 8.2.1.). Daraus ergeben sich

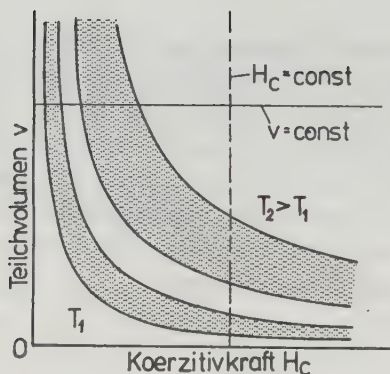


Abb. 8.3.6. Néel-Diagramm: Aufgetragen ist das Teilchenvolumen v gegen die Koerzitivkraft H_c . Die Hyperbeln $v \cdot H_c = \text{const.}$ definieren für einen festen Beobachtungszeitpunkt t die Blockungsbedingung. Es können drei Bereiche unterschieden werden: a. Unterhalb bzw. links von den schraffierten Feldern sind die Teilchen bei der entsprechenden Temperatur (T_1 oder T_2) superparamagnetisch, d.h. die Relaxationszeit ist kleiner als die Beobachtungszeit t_1 . Innerhalb der schraffierten Bereiche liegen die Teilchen, die im Beobachtungsintervall (t_1, t_2) thermisch aktiviert werden. Die beobachtete Viskosität ist proportional zur Fläche zwischen den Blockungskurven. Rechts bzw. oberhalb der Kurven ($v \cdot H_c = \text{const.}$) liegen die "remanenten" Teilchen. Für $H_c = \text{const.}$ ist die Stabilität der Magnetisierung nur eine Funktion des Teilchenvolumens. Die Schnittpunkte von $H_c = \text{const.}$ mit den Blockungskurven liefern die Teilchenvolumina $v_1(T)$ und $v_2(T)$ (Vgl. Gl. (26)) (aus Kneller, 1962).

Wenn die mittleren Teilchendurchmesser $\bar{\phi}_1 = 1370 \text{ \AA}$ und $\bar{\phi}_2 = 1400 \text{ \AA}$. Die Häufigkeit der Teilchen ist zwischen $\bar{\phi}_1$ und $\bar{\phi}_2$ konstant. Die Differenz $\Delta \bar{\phi} = \bar{\phi}_2 - \bar{\phi}_1 = 30 \text{ \AA}$ ist außerordentlich gering (Abb. 8.3.7.).

Der Ansatz von Testarmata & Gose liefert eine Verteilung der Korngrößen in einem sehr engen Bereich, der für die Titanomagnetit- bzw. Maghemitteilchen in natürlichen Proben eher unwahrscheinlich ist. Aus der optischen Untersuchung der Proben mit dem Lichtmikroskop bzw. mit dem Rasterelektronenmikroskop folgt, daß bei einer genügend großen Zahl von ausgemessenen Teilchen eine stetige Korngrößenverteilung resultiert. Demnach sind eng begrenzte Inhomogenitäten von $f(\bar{\phi})d\bar{\phi}$ in einem Bereich von $\Delta \bar{\phi} \sim 30 \text{ \AA}$ nicht plausibel.

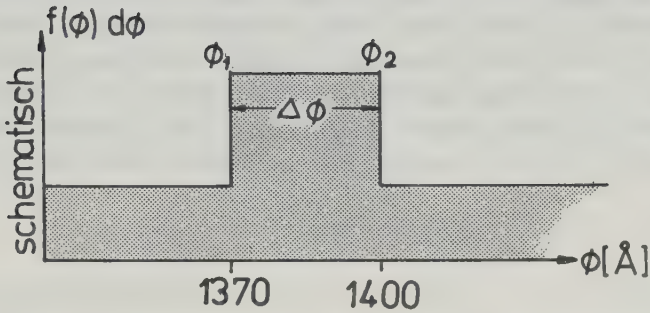


Abb. 8.3.7. Häufigkeitsverteilung der mittleren Korndurchmesser $f(\phi)d\phi$ der Probe 54-425-7-2,34-37 bei Raumtemperatur ($T = 292 \text{ K}$) mit $H_c\text{-const.} = 1,25 \cdot 10^4 \text{ A/m}$ berechnet. Die Grenzen ϕ_1 und ϕ_2 wurden mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung berechnet. Dagegen sind die Absolutbeträge von $f(\phi)d\phi$ nur schematisch dargestellt. Innerhalb des Intervalls ϕ_1 bis ϕ_2 ist die Zahl der Teilchen mit einem Durchmesser ϕ ($\phi_1 \leq \phi < \phi_2$) größer als im Restspektrum ($\phi < \phi_1$; $\phi_2 < \phi$). Dies ergibt sich aus der Zeitabhängigkeit des Viskositätskoeffizienten S_a im Registrierintervall von 15 sec bis 1000 sec. S_a nimmt im Anfangsteil des Meßintervalls zu, und zeigt am Ende der Registrierung eine Abnahme.

Außerdem liegen bei den Proben aus Leg 54 und Leg 73 die berechneten ϕ_1 , ϕ_2 und $\Delta\phi$ in der gleichen Größenordnung.

Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Voraussetzung $H_c = 1,25 \cdot 10^4 \text{ A/m} = \text{const.}$ einen wesentlichen Einfluß auf die Verteilung der berechneten Korngrößen hat. Eine Streuung der Koerzitivkraft H_c der Teilchen liefert ein größeres $\Delta\phi$. In obigem Beispiel wurde für H_c die gemessene Koerzitivkraft der gesamten Probe eingesetzt. Die mikroskopische Koerzitivkraft eines Einbereichsteilchens ergibt sich aus mehreren Komponenten, die durch die Form-, Kristall- und Spannungsanisotropie zustande kommen. Für die einzelnen Terme gilt:

Durch die Skelettstruktur der Titanomaghemite in den Ozeanbasalten

läßt sich die Form der Teilchen nicht generell klassifizieren. Die kleinsten, im Mikroskop noch erkennbaren Teilchen mit $\varnothing \approx 1 \mu\text{m}$ besitzen weitgehend eine kugelförmige Gestalt. Dies erklärt sich daraus, daß beim Abkühlen der tholeiitischen Schmelze keine Vorzugsrichtung (durch einen äußeren einaxialen Druck oder durch die Fließrichtung der Schmelze) des Kristallwachstums existiert. Die Koerzitivkraft H_c^F , bedingt durch die Formanisotropie, läßt sich für ein Rotationsellipsoid in der folgenden Form schreiben:

$$H_c^F = 1/2 \cdot \Delta N \cdot I_s \quad (28)$$

dabei ist $\Delta N = |N_a - N_b|$ die Differenz der Entmagnetisierungsfaktoren in Richtung der langen (a) und der kurzen (b) Halbachsen. Bei idealen kugelförmigen Teilchen ist $\Delta N = 0$ und damit gilt $H_c^F = 0$. Dies ist näherungsweise, für eine große Zahl von Teilchen mit einem Durchmesser $\varnothing$ von $1 \mu\text{m}$ bis zu einigen μm , erfüllt. Es ist zu erwarten, daß bei den Teilchen aus dem anschließenden Bereich des Kornspektrums mit $\varnothing < 1 \mu\text{m}$ die gleichen Verhältnisse vorliegen. Daraus folgt schließlich, daß hier die Koerzitivkraft H_c^F wahrscheinlich nur eine untergeordnete Bedeutung besitzt.

Die Kristallanisotropie K_a bewirkt folgende Koerzitivkraft H_c^K :

$$H_c^K = \frac{\beta \cdot K_a}{I_s \cdot \mu_0} \quad (29)$$

Die Konstante β hängt von der Kristallstruktur ab ($\beta = 2$ (Kittel, 1946) für kubische Gitter). Die Variation der Kristallanisotropie K_a in Abhängigkeit des Oxidationsgrades z der Titanomagnetit wurde bisher noch nicht untersucht. Der Term H_c^K kann aus diesen Gründen nicht abgeschätzt werden.

Eine radiale Abhängigkeit des Oxidationsgrades z im Korn führt zu einer stärkeren Schrumpfung der äußeren Schale gegenüber dem Korninneren, denn die Gitterkonstante a_0 nimmt mit wachsendem z ab (Readman & O'Reilly, 1972; Moll, 1980). Daraus ergeben sich beträchtliche innere Spannungen in radialer Richtung. Bereits geringe

Variationen des Oxidationsgrades, z.B. $z = 0.01$ zwischen dem Kornrand und dem Kornzentrum, führen nach Appel (1983) zu einer radialen Spannung von $\tilde{\sigma}_r = 31$ MPa. Eine weiter fortschreitende Oxidation führt zur Bildung von Schrumpfrissen (Vgl. Abb. 8.2.1.b.). Daraus folgt, daß neben den hydrostatischen Druckverhältnissen innerhalb eines Kornes auf einzelne Bereiche eine einaxiale Spannung $\tilde{\sigma}_a$ wirkt. Für Letztere ergibt sich eine Koerzitivkraftkomponente H_C^S (Stoner & Wohlfahrt, 1948) von:

$$H_C^S = \frac{1.44 \lambda_s \tilde{\sigma}_a}{I_s \cdot \mu_0} \quad (30)$$

(mit λ_s = Magnetostruktionskonstante).

Der Term H_C^S dürfte im wesentlichen für eine Variation der gesamten Koerzitivkraft innerhalb der submikroskopischen Magnetitkörner verantwortlich sein (Hodych, 1982 a,b). Messungen von Day et al. (1976) zufolge, liegt die Koerzitivkraft von Einbereichsteilchen synthetischer Titanomagnetite mit hohem Titangehalt ($x = 0.60$) zwischen $3,1 \cdot 10^4$ A/m und $1,5 \cdot 10^5$ A/m. Die Koerzitivkraft $H_C = 1,25 \cdot 10^4$ A/m, die der Berechnung von ϕ_1 und ϕ_2 zugrunde gelegt wurde, liegt damit an der Untergrenze des Koerzitivkraftspektrums der Einbereichsteilchen. Nimmt man also eine Streuung der Koerzitivkräfte H_C bis $7,96 \cdot 10^4$ A/m ($H_C \leq \tilde{H}_{\max}$ = Spitzenfeldstärke während der Wechselfeld-Entmagnetisierung) an, dann ergibt sich eine konstante Häufigkeitsverteilung $f_R(\theta)d\theta = \text{const.}$ zwischen $\phi_1 = 740^\circ$ und $\phi_2 = 1400^\circ$. Dabei wurde für die Teilchen mit der Relaxationszeit $\tau_2 = 720$ sec die gemessene Koerzitivkraft $H_C = 1,25 \cdot 10^4$ A/m angenommen und für die Teilchen mit einer Relaxationszeit τ_1 von nur 100 sec die größte Koerzitivkraft $H_C = 7,96 \cdot 10^4$ A/m in Gl. (26) eingesetzt. Für $\Delta\theta$ erhält man 660° . Die Verteilung $f_R(\theta)d\theta = \text{const.}$ wird insgesamt bei festem τ_1 und τ_2 erheblich breiter, wenn man eine Variation der Koerzitivkraft H_C zuläßt.

Bevor man jedoch diesem Ergebnis vertraut, sind folgende Überlegungen zu berücksichtigen:

Einerseits bestätigt der nahezu spiegelbildliche Verlauf der VIM

und VRM obigen Ansatz. Gl. (26) gilt sowohl für die VIM(t), wenn $H_e \ll H_c$ (dann ist der Faktor $(1 - H_e/H_c)^2 \approx 1$) erfüllt ist, als auch für die VRM(t). Daraus folgt für hochkoerzitive Teilchen eine vollkommene spiegelsymmetrische Zeitabhängigkeit der VIM und der VRM.

Der numerische Unterschied zwischen den mittleren Viskositätskoeffizienten S_a und S_d (z.B. Probe Leg 54-425-7-2, 34-37) im Registrierintervall ist jedoch mit dem Modell von relaxierenden Einbereichsteilchen nicht verträglich.

Ein zweiter wichtiger Einwand gegen diese Modellvorstellung ergibt sich, wenn man die Temperaturabhängigkeit der VIM(t, T) und der VRM(t, T) betrachtet. Wie in Kap. 7.4.3. wird untersucht, ob sich die, von der Arrhenius-Gleichung vorhergesagte, Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit $\tau(T)$ empirisch bestätigt.

In Abb. 8.3.8.a. ist der Verlauf der VIM bei den Temperaturen T_1 und T_2 mit den dazu gehörigen Verteilungen $f(\tau)d\tau$ schematisch dargestellt. Die Änderung der Kurvenform der VIM, innerhalb eines festen Registrierintervalls, folgt aus der Verschiebung der Relaxationszeiten τ zwischen τ_1 und τ_2 bei der Temperaturerhöhung von T_1 nach T_2 . In Abb. 8.3.8.b. ist die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit $\tau_1(T)$, ausgehend von τ_1 (292 K), für die Probe 54-425-7-2, 34-37, für mehrere Fälle dargestellt:

- Kurve 1: Variation von $\tau_1(T)$, wenn die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung $I_s(T)$ und der Koerzitivkraft $H_c(T)$ vernachlässigt werden. Diesen Verlauf erhält man aus Gl. (12) (Kap. 2.6.1.) für $j_s(T) = h_c(T) = 1$.
- Kurve 2: Es wird die gemessene Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung $I_s(T)$ der Probe berücksichtigt. Zusätzlich wird angenommen, daß $h_c(T) = j_s(T)$ gilt.

- Kurve 3: Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ wird mit dem, von Walton (1980) für Einbereichsteilchen, ermittelten Ausdruck berechnet:

$$\left(\frac{T_1 \cdot I_s^2(T_2)}{T_2 \cdot I_s^2(T_1)} \right)^{2+r} = \left(\frac{\ln(\tau(T_1)/\tau_0)}{\ln(\tau(T_2)/\tau_0)} \right)^{3+r} \quad (31)$$

Gl. (31) berücksichtigt nur die Formanisotropie der Teilchen. Auf die Ableitung dieser Gleichung soll hier nicht näher eingegangen werden. Die Anpassung von Gl. (31) an die Messungen von Pullaiah et al. (1975) liefert den Wert $r = -1,6$ (Walton, 1980; 1983). Mit $r = -1,6$ wird die Temperaturabhängigkeit von $\tau_1(T)$ berechnet.

Vergleicht man die $\tau_1(T)$ -Abhängigkeit aus den gemessenen VIM-Kurven mit den berechneten Modellen, dann ergibt sich folgendes Bild: Bei der Probe 54-425-7-2,34-37 wird bei $T = 292$ K und $T = 332$ K etwa das gleiche $\tau_1 \approx 100$ sec bestimmt. Die VIM-Registrierung bei der dazwischen liegenden Temperatur $T = 312$ K liefert ein τ_1 von 45 sec. Dagegen ist bei der Temperatur $T = 352$ K der Verlauf der VIM zwischen $t_a = 15$ sec und 200 sec nahezu logarithmisch, sodaß $\tau_1 < 12$ sec folgt. Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß die Abhängigkeit von τ_1 von der Temperatur keiner der theoretischen Modellkurven der Abb. 8.3.8.b. entspricht. Es sei denn, man nimmt einen wesentlich komplizierteren Verlauf der Koerzitivkraft H_c , als in den obigen Berechnungen der Kurven 2 und 3 an. Aus Messungen von Özdemir & O'Reilly (1982) an synthetischen Titanomaghemit, deren Korngrößenverteilungen im Bereich von Einbereichs- bis Pseudoeinbereichsteilchen liegen, folgt jedoch, daß die Koerzitivkraft H_c oberhalb der Raumtemperatur stetig mit T abnimmt.

Das Modell von Testarmata & Gose liefert somit keine schlüssige Erklärung der VIM der Ozeanbasalte. Auf die restlichen Proben ist diese Folgerung übertragbar.

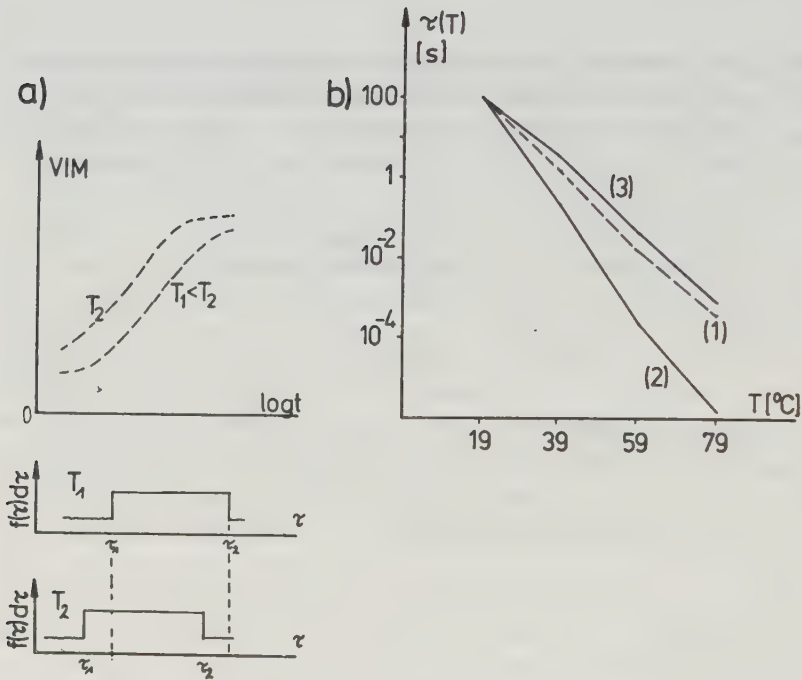


Abb. 8.3.8.: a. Schematischer Verlauf der VIM bei den Temperaturen T_1 und T_2 . Die entsprechenden Häufigkeitsverteilungen $f(\tau)d\tau$ sind in den unteren Teilbildern aufgetragen. Bei der Erhöhung der Temperatur von T_1 nach T_2 verschieben sich die Unter- und Obergrenzen, τ_1 und τ_2 , der Verteilung.

b. Abhängigkeit der Relaxationszeit $\tau_1(T)$ von der Temperatur. Der Verlauf von $\tau_1(T)$ ist auf den Wert $\tau_1(292\text{ K}) = 100$ sec der Probe 54-425-7-2,34-37 bezogen. Bei den Kurven (1) und (2) wird Gl. (12) benutzt, wobei einmal (Kurve (1)) $j_s(T) = h_c(T) = 1$ gesetzt wird. Bei der Kurve (2) wird $j_s(T)$ aus dem gemessenen Verlauf der Sättigungsmagnetisierung $I_s(T)$ entnommen. Es wird zusätzlich $h_c(T) = j_s(T)$ angenommen. Dies entspricht dem Fall, daß die Koerzitivkraft im wesentlichen durch die Formanisotropie der Teilchen bestimmt wird. Kurve (3) ergibt sich aus Gl. (31) mit $r = -1,6$. Nähere Erläuterungen dazu im Text.

Für die weitere Deutung der Meßergebnisse ist die Frage interessant, ob durch die langsame Einstellung des Temperaturgleichgewichts, in den kompakten Proben während des Aufheizvorgangs der Verlauf der $VIM(t, T)$ bzw. $VRM(t, T)$ beeinflusst wird.

8.3.1. Wird der Verlauf der VIM, VRM durch Diffusionsprozesse beeinflusst?

Um den Hintergrund dieser Fragestellung zu erläutern, wird zunächst angenommen, daß bei den DSDP-Proben Diffusionsprozesse stattfinden, die zur magnetischen Nachwirkung beitragen. Welche Konsequenzen ergeben sich daraus für die Messung von $S_{a,d}(T)$ an den kompakten Proben?

In Kap. 2.6.2. wurde beschrieben, auf welche Weise Gitterfehler, die eine anisotrope Wechselwirkungsenergie mit der spontanen Magnetisierung besitzen, den zeitlichen Ablauf der Nachwirkung beeinflussen. Die Desakkomodation des Blochwandpotentials, vor der Magnetfeldänderung ist die Voraussetzung dafür, daß die Diffusionsprozesse eine zeitliche Änderung der Magnetisierung hervorrufen.

Die Ausbildung des Desakkomodationszustandes im Nullfeld (DZS) ist nicht nur eine Funktion der Wartezeit t_i , sondern hängt durch die Arrhenius-Gleichung (5) von der Temperatur im jeweiligen Erzkorn ab. Die Einstellung des Temperaturgleichgewichts während t_i , das im Randbereich der Probe schneller erfolgt als im Innern, führt zu einem unterschiedlichen Ablauf der Desakkomodationsvorgänge in den verschiedenen Erzkörnern.

Bei einer endlichen Wärmeleitfähigkeit der Probe resultiert nach dem Aufheizen eine räumlich unterschiedliche Desakkomodation der Blochwandpotentiale in den einzelnen Erzkörnern. Sind die maximal auftretenden Relaxationszeiten der Diffusionsvorgänge bei der Meßtemperatur sehr klein gegenüber der Aufheizzeit t_i , dann sind die Unterschiede des Desakkomodationszustandes DZS der Erzkörner untereinander vernachlässigbar: Wenn ein Erzkorn im Innern der Probe erst bei einer fortgeschrittenen Aufheizzeit die Meßtemperatur erreicht, dann ist die Zeit, bis zum Einschalten des äußeren Feldes H_e noch ausreichend, damit sich der gleiche Desakkomodationszustand wie am Rand der Probe einstellt.

Andernfalls ist die Desakkomodation des Blochwandpotentials am Ende der Aufheizzeit ortsabhängig. Der Desakkomodationszustand DZS (Desaccomodated Zero State) aller Blochwände ist bei Beginn der Registrierung folglich nicht homogen.

Diesen Effekt könnte man eliminieren, wenn es technisch möglich wäre, die Probe bei der jeweiligen Meßtemperatur zu entmagnetisieren. Dadurch ließe sich der Ausgangszustand der Probe vor Beginn der Messung in dieser Hinsicht besser kontrollieren. Da eine entsprechende Apparatur nicht zur Verfügung steht, ergibt sich folgende Konsequenz: Die Messungen sind so durchzuführen, daß eventuelle Unterschiede des Desakkomodationszustandes im Nullfeld in der Probe weitgehend vernachlässigbar sind. Dazu bieten sich zwei Wege an:

1. Die Proben werden vor dem Einschalten des Zugfeldes so lange erhitzt, bis der DZS hinreichend homogen ist. Um dabei Unterschiede zum bereits vorliegenden Datenmaterial zu gewinnen, müßte die Wartezeit t_1 = Aufheizzeit gegenüber dem bisherigen t_1 = 40 min sehr groß (im Bereich von mehreren Stunden) gewählt werden.
2. Die magnetische Phase der Probe wird extrahiert. Dadurch kann sich das Temperaturgleichgewicht ähnlich schnell wie bei den synthetischen Proben einstellen. Dies folgt aus der Verringerung der Probenabmessungen und der höheren Wärmeleitfähigkeit der Titanomagnetitkörner gegenüber der silikatischen Gesteinsmatrix.

Aus praktischen Gründen (Dauer der Versuche) wurde die Untersuchung der VIM(t , T) und VRM(t , T) an extrahierten Proben dem Ansatz 1 vorgezogen.

8.3.2. Messungen von $S_a(T)$, $S_d(T)$ an den extrahierten Proben

Es wurden zunächst zwei Proben (Leg 54-524-7-1,90-93 und Leg 73-524-34-1,115-117) extrahiert. Um das Teilchenspektrum möglichst

geringfügig zu verändern, wurden die Proben nur sehr kurz gemahlen (3 bis 5 min). Dann wurden kleine Teilmengen des Gesteinspulvers in Aceton aufgeschwemmt und mit dem Handmagneten die magnetische Phase separiert. Diese Prozedur wurde mehrmals wiederholt. Das extrahierte Pulver wurde in Aluminiumbehälter gefüllt und in der oben beschriebenen Weise, jedoch mit einer Aufheiz/Wartezeit von nur $t_i = 10$ min, bei den entsprechenden Temperaturen gemessen. Die Auswertung der Registrierung ergab, daß sich die Kurvenform der $VIM(t, T)$ und der $VRM(t, T)$ nicht signifikant von den Ergebnissen an den kompakten Proben unterscheiden (nicht abgebildet). Ein deutlich anderer Schluß ergibt sich, wenn man die mittleren Viskositätskoeffizienten S_a^m und S_d^m gegenüberstellt. Der Verlauf von S_a^m und S_d^m als Funktion der reduzierten Temperatur T/T_c ist jeweils im unteren Teil der Abbildungen 8.3.2. und 8.3.4. gegeben. Man stellt dabei deutliche Unterschiede der Temperaturcharakteristik von $S_{a,d}^m(T)$ zwischen den extrahierten und den kompakten Proben fest.

Es wurde zunächst vermutet, daß diese Unterschiede mit dem Oxidationsgrad z oder dem Teilchenspektrum zusammenhängen. Deshalb wurden die restlichen Proben ebenso in der oben beschriebenen Weise extrahiert und gemessen. Zum Vergleich sind die Ergebnisse in den Teilabbildungen 8.3.1. bis 8.3.5. zusammengestellt. Entgegen der Erwartung ist keine systematische Tendenz zwischen dem Verlauf von $S_a^m(T/T_c)$ und $S_d^m(T/T_c)$ der kompakten und extrahierten Proben erkennbar. Relativ gut reproduzierbar ist, mit Ausnahme der Probe 73-524-34-1, 115-117 der Maximalwert S_a^m bzw. S_d^m . Allerdings sind die Temperaturen, bei denen die Maximalwerte auftreten, verschieden.

Welche Folgerungen sind aus den Vergleichsmessungen zu ziehen?

Es läßt sich keine einheitliche Tendenz zwischen den Meßergebnissen der kompakten und der extrahierten Proben feststellen. Die Ausgangsfragestellung, inwieweit für den viskosen Verlauf inhomogene Desakkomodationszustände DSZ in der Probe bei den verschiedenen Temperaturen verantwortlich sind, kann nur zum Teil beantwortet werden. Es ist auszuschließen, daß die Form der $VIM(t, T)$ -, $VRM(t, T)$ -

Kurven wesentlich davon abhängt, ob die Proben kompakt oder extrahiert vorliegen und wie lange die Proben vor der Messung erhitzt werden.

Dabei ist jedoch noch zu überprüfen, ob durch das Extrahieren der magnetischen Phase nicht andere Einflüsse (Änderung des Kornspektrums durch Clusterbildung feiner Komponenten oder Zerstörung größerer Komplexe, Änderungen des Oxidationsgrades) die eigentlich zu untersuchenden Zusammenhänge manipulieren oder verschleiern.

Weitgehend auszuschließen ist eine Veränderung des Oxidationsgrades. Der Vergleich der Curietemperaturen (gemessen mit bereits pulverisiertem Material) vor und nach den Viskositätsmessungen ergibt innerhalb der Fehlergrenzen $\pm 5^\circ\text{C}$ identische Werte.

Änderungen der Kornspektren sind nur sehr schwer zu erfassen. Dabei ist eine Unterscheidung zweier Korngrößenfraktionen zu beachten:

Aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen geht hervor, daß große Teilchenkomplexe ($\varnothing > 30 \mu\text{m}$) durch das Mahlen zerstört werden. Dies betrifft vor allem die Proben aus dem Leg 73. Abb. 8.3.2.1. gibt einen Überblick über Größe und Form der extrahierten Teilchen - hier am Beispiel der Proben Leg 73-524-34-1,90-93. Andererseits ändert sich das magnetische Verhalten von Einbereichsteilchen, die durch die magnetostatische Wechselwirkung größeren Teilchen anhaften. Diese Clusterbildung wird ebenfalls durch elektronenmikroskopische Beobachtungen bestätigt. Davon werden in erster Linie die Teilchenspektren der Leg 54-Proben beeinflusst. Ein Beispiel einer elektronenmikroskopischen Aufnahme des extrahierten Pulvers der Probe Leg 54-425-7-1,90-93 bietet Abb. 8.3.2.2. Insgesamt bleibt aber der pauschale PSD-Charakter der Proben davon unberührt.

Die weiteren Untersuchungen konzentrieren sich auf:

1. Die Bestimmung der Druckabhängigkeit der Viskositätskoeffizien-

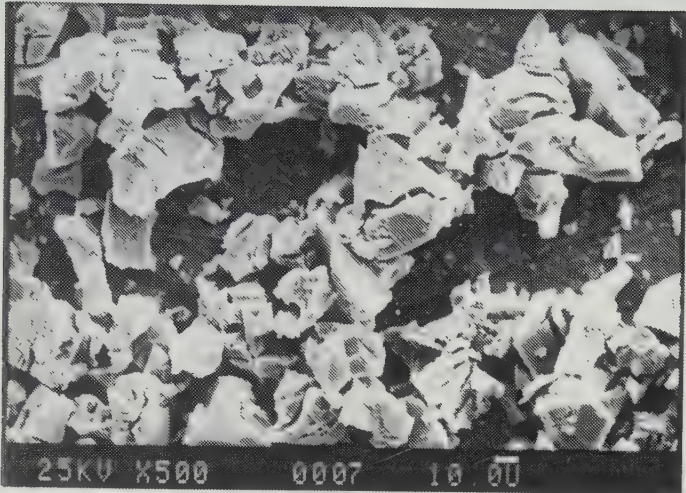


Abb. 8.3.2.1. Elektronenmikroskopische Aufnahme des Probenpulvers 524-34-1, 90-93 nach der Vorbehandlung mit Natronlauge (NaOH) und Flußsäure (HF). Die im Anschliff erkennbaren Schrumpfrisse treten in der vorliegenden Aufnahme durch die tiefen Klüfte in den Körnern hervor.

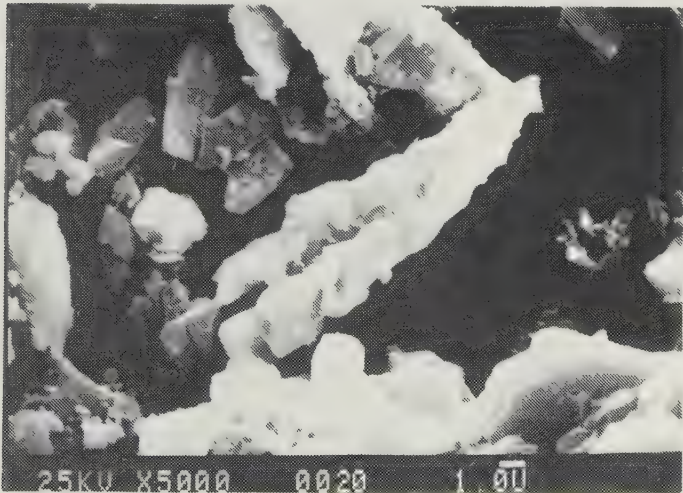


Abb. 8.3.2.2. Elektronenmikroskopische Aufnahme des Probenpulvers 425-7-1, 90-93 nach der Vorbehandlung mit NaOH und HF. In der Bildmitte befindet sich das Relikt (tannenbaumförmig) aus einem größeren Skelettmuster. Die umgebenden Körner sind Verunreinigungen des extrahierten Pulvers.

ten. Durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Titanomaghemit und umgebender Matrix ändert sich die Druckverteilung $p(T)$ in der kompakten Probe beim Aufheizen. Es empfiehlt sich deshalb, die Druckabhängigkeit von S_a und S_d experimentell zu bestimmen.

2. Die Messung der irreversiblen Suszeptibilität χ_i zur Abschätzung der thermischen Nachwirkung.

8.4. Messungen der magnetischen Viskosität unter hydrostatischem Druck

Aus den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Titanomaghemite (β_T) und der silikatischen Matrix (β_M) resultiert bei einer Temperaturerhöhung für $\beta_T \neq \beta_M$ ein hydrostatischer Druck auf die magnetische Erzphase in der kompakten Probe. Um die Größenordnung dieser Druckkomponente abzuschätzen, wird folgendes Beispiel betrachtet:

Für ein kugelförmiges Titanomaghemitteilchen mit dem Volumen V , das in die Gesteinsmatrix eingeschlossen ist, gilt: Sei ΔV die thermische Volumenänderung des Erzkorns gegenüber der umgebenden Matrix, bei der Temperaturerhöhung ΔT . Für die radiale Spannung σ_r erhält man:

$$\sigma_r(\Delta T) = K \cdot ((\Delta V + V)/V) \approx 3 K \cdot (\beta_T - \beta_M) \cdot \Delta T \quad (32)$$

Dabei ist K das Kompressionsmodul des Erzkorns. σ_r ist proportional zur Differenz der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten β_T und β_M . Appel (1983) berechnete mit Hilfe verschiedener Literaturdaten für den stöchiometrischen Titanomagnetit TM60 ein $K \approx 10^{11} \text{ N/m}^2$. Bei einer Differenz von $|\beta_T - \beta_M| = 1 \cdot 10^{-6} \text{ grad}^{-1}$ und der Temperaturerhöhung $\Delta T = 150^\circ\text{C}$ ergibt sich unter der Annahme, daß man die Temperaturabhängigkeit von K bis $T = 175^\circ\text{C}$ vernach-

lässigen kann, $\sigma_r = 45 \text{ MPa}$. σ_r ist gleich dem hydrostatischen Druck, der aufgewendet werden muß, um die relative thermische Ausdehnung des Erzkorns gegenüber der umgebenden Matrix rückgängig zu machen.

Die Größenordnung von $\beta_T - \beta_M$ dürfte aber über dem oben angenommenen Wert liegen. Zum Beispiel ist der Ausdehnungskoeffizient der Metalloxide Al_2O_3 , MgO (vergleichbar mit β_T) um $8 - 13 \cdot 10^{-6} \text{ grad}^{-1}$ größer als der von Quarz (vergleichbar mit β_M). Für die Gesteinsmatrix läßt sich nur ein mittleres β_M angeben, das sich aus den Ausdehnungskoeffizienten der wichtigsten mineralogischen Matrixbestandteile der Tholeiite, wie Plagioklas, Klino- und Orthopyroxen und Olivin, zusammensetzt.

Bei der Messung der kompakten DSDP-Proben wirken also beträchtliche Druckspannungen auf die magnetischen Partikel, die zusätzlich von der Meßtemperatur abhängen. Diese überlagernden Effekte entfallen bei den Messungen der extrahierten Proben für den Anteil von Erzkörnern, die durch das Mahlen vollständig aus der Matrix herausgebrochen wurden.

Die Abhängigkeit der Viskositätskoeffizienten von hydrostatischen Druckspannungen wird an den Pulverproben in der folgenden Weise untersucht:

Die extrahierten DSDP-Basalte wurden in einer nicht-magnetischen Vorrichtung bis $p_{\text{max}} = 10 \text{ MPa}$ belastet. Etwa 0,5 g des Pulvers wurden mit 1,5 g Zirkonoxidpulver gemischt und in eine Messingdruckkammer gefüllt. Das beigemengte Zirkonoxid dient zur Vergrößerung der Porosität der Probe und bildet ein homogenes Übertragungsmedium der äußeren Druckspannungen. Bei der Belastung der Druckkammer stellt sich eine hydrostatische Druckverteilung ein, wenn die Scherfestigkeit G des Übertragungsmediums vernachlässigbar ist (z.B. für Flüssigkeit $G = 0$). Bei einer sehr kleinen Teilchengröße des Zirkonoxidpulvers ($\phi \ll 1 \mu\text{m}$) sind bei Belastung im wesentlichen hydrostatische Druckverhältnisse in der Druckkammer.

zu erwarten. Es läßt sich jedoch nicht vermeiden, daß insbesondere bei höheren Drücken zusätzlich einaxiale Druckkomponenten auftreten.

Das Meßverfahren ist vom bisherigen Ablauf nicht wesentlich verschieden. Der einzige Unterschied liegt darin, daß nach dem Entmagnetisieren bei $\tilde{H}_{\max} = 79600 \text{ A/m}$ zu Beginn der Wartezeit $t_1 = 5 \text{ min}$ der Druck p angelegt wird. Auf diese Weise wurden nacheinander die Messungen mit ansteigendem Druck an den Proben durchgeführt. Um den Einfluß von zusätzlich auftretenden einaxialen Druckkomponenten in den Proben zu untersuchen, wurde der äußere Druck $\vec{p}$ parallel ($\vec{H}_e \parallel \vec{p}$) und senkrecht ($\vec{H}_e \perp \vec{p}$) zum Zugfeld $\vec{H}_e$ angelegt. Eine weitere Kontrolle der Messungen bestand darin, daß nach Erreichen des Maximaldrucks der Anfangswert bei $p = 0$ wiederholt wurde. In keinem der untersuchten Fälle konnte eine Druckabhängigkeit der Kurvenform der $VIM(t, p)$ und der $VRM(t, p)$ festgestellt werden. Es genügt deshalb, die mittleren Viskositätskoeffizienten auszuwerten. Den Bezugswert für $S_{a,d}^m(p)$ bildet der jeweilige Wert bei $p = 0$. Bei den ersten Testmessungen stellte sich heraus, daß sich nach Anlegen des äußeren Drucks der Anfangswert nicht mehr ausreichend genau reproduzieren läßt, d.h. die Unterschiede von $S_{a,d}^m$ zwischen Erst- und Wiederholungsmessung liegen deutlich über 10%.

In Abb. 8.4.1. ist der zweite Meßzyklus, nachdem die Probe Leg 73-524-34-1, 104-106 also bereits im ersten Meßdurchgang bis $p_{\max} = 10 \text{ MPa}$ belastet wurde, dargestellt. Dieser verläuft jedoch ebenfalls nicht vollständig reversibel. Eine entscheidende Verbesserung der Reproduzierbarkeit von $S_{a,d}^m(p = 0)$ konnte nicht erzielt werden.

Im oberen Teilbild a. ist der Verlauf von S_a und S_d für $\vec{H}_e \parallel \vec{p}$ dargestellt. Bei $p \approx 2 \text{ MPa}$ nehmen $S_a^m(p)$ und $S_d^m(p)$ bis zu 25% ab. Bei einer weiteren Druckerhöhung steigen S_a und S_d wieder an, bis schließlich bei $p = 10 \text{ MPa}$ der Anfangswert überschritten wird. Um etwa den gleichen Betrag (10%) ist die Wiederholung des Anfangswertes von $S_{a,d}^m$ bei $p = 0$ zu groß.

Im unteren Teilbild b. ist das Verhalten $\vec{H}_e \perp \vec{p}$ aufgetragen. Die re-

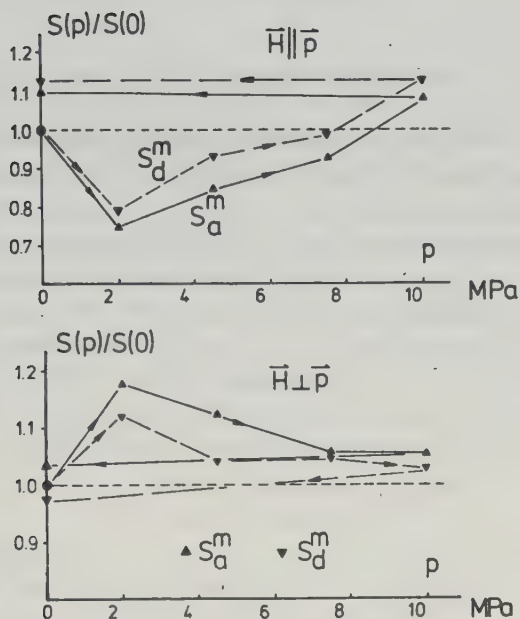


Abb. 8.4.1. Druckabhängigkeit der mittleren Viskositätskoeffizienten $S_{a,d}^m(p)$ normiert auf den Anfangswert $S_{a,d}^m(p=0)$ der Probe
 Leg 73-524-34-1, 104-106
 a. Zugfeld $\vec{H}_e$ parallel zum äußeren angelegten Druck $\vec{p}$.
 b. Zugfeld $\vec{H}_e$ ist senkrecht zu $\vec{p}$.

lativen Änderungen von S_a^m und S_d^m sind annähernd spiegelsymmetrisch zu $\vec{H} \parallel \vec{p}$. Bei $p = 2$ MPa erscheint die maximale Zunahme von S_a^m (bis knapp 20%) und dann wieder die Abnahme mit steigendem p . Die Wiederholungsgenauigkeit des Anfangswertes liegt hier unter 5%. Das vorgestellte Beispiel weist die maximale Druckempfindlichkeit der Viskositätskoeffizienten $S_{a,d}^m(p)/S_{a,d}^m(p=0)$ der DSDP-Proben auf.

Wenn der Verlauf von $S_{a,d}^m(p)/S_{a,d}^m(p=0)$ nicht durch Meßfehler bedingt ist, dann folgt aus dem unterschiedlichen Verlauf der Viskositätskoeffizienten bei $\vec{H} \parallel \vec{p}$ und $\vec{H} \perp \vec{p}$, daß keine hydrostatischen Druckverhältnisse vorliegen. Die Differenzen sind, entgegen der Erwartung, bei einem kleinen Druck groß. Dagegen verschwinden die Unterschiede zwischen $\vec{H} \parallel \vec{p}$ und $\vec{H} \perp \vec{p}$ in einem höheren Druckbereich, in dem zusätzliche einaxiale Druckspannungen aufgrund der

inneren Reibung des Übertragungsmediums (ZrO_2) plausibel wären.

Bei den hier nicht vorgestellten Meßergebnissen der restlichen Proben sind die Druckeffekte kleiner als die Drift des Bezugsniveaus. Aus den Wiederholungsmessungen läßt sich die Genauigkeit unter den gegebenen Versuchsbedingungen abschätzen. Sie erreicht in einigen Fällen nur etwa $\pm 10\%$. Ein beträchtlicher Teil der Abweichungen zwischen $S_{a,d}^m$ der kompakten und der extrahierten Proben, ist durch die Meßungenauigkeit begründet. Es ist keine signifikante Druckabhängigkeit von $S_{a,d}^m$ mit dem Oxidationsgrad z der Proben feststellbar. Die Druckversuche an den extrahierten Pulverproben liefern somit keine ausreichende Erklärung für die Unterschiede von $S_{a,d}^m(T)$ der kompakten und extrahierten Proben.

Was folgt aus dem vorliegenden Ergebnis für die Druckabhängigkeit der Viskosität unter natürlichen Lagerbedingungen? Zunächst sollen Untersuchungen unter definierten einaxialen Druckbedingungen im Zusammenhang mit dem vorliegenden Ergebnis interpretiert werden.

Bezuglaya et al. (1973) und Skovorodkin et al. (1975) berichten über Versuche unter einaxialem Druck an synthetischen dispergierten Magnetitkristallen und kompakten natürlichen Proben (Dioriten), bei denen sie eine ausgeprägte Druckabhängigkeit von S_a und S_d feststellen. S_a und S_d nehmen mit p zu. Diese Autoren stellen eine Beziehung zwischen der magnetischen Viskosität und dem inelastischen Verhalten des Kristallgitters her. Durch die Einwirkung eines äußeren Drucks wird ein bestimmter Fehlstellentyp in eine definierte Orientierung zum herrschenden Spannungsfeld gebracht. Dies erfolgt durch Platzwechselfvorgänge, deren Relaxationszeit durch den äußeren Druck nicht beeinflußt wird. Die Diffusion dieser Gitterfehler führt zu einer Erhöhung der Viskositätskoeffizienten, unabhängig von der Orientierung von $\vec{H}_e$ und $\vec{p}$. Diese Modellvorstellung wird durch die genannten Experimente hinreichend unterstützt. Allgemein gilt, daß sich eine neue Gleichgewichtsverteilung der Gitterfehler unter einem einaxialen Druck dann einstellt, wenn die Gitterfehler asymmetrische Gitterverzerrungen hervorrufen. Durch die Diffusion

findet eine Längenänderung des Kristalls parallel zur Richtung von $\vec{p}$ statt. Die Verteilung der Gitterfehler bei $p = 0$ ist durch die herrschenden inneren Spannungen im Erzkorn gegeben.

Läßt sich qualitativ der Einfluß des hydrostatischen Drucks auf die Diffusionsprozesse ableiten?

Bei isotropen Druckverhältnissen sind folgende Diffusionsparameter zu berücksichtigen:

1. Die Verschiebung der Gleichgewichtskonzentration von Gitterfehlern N_d^p unter dem Einfluß des Druckes p gegenüber der Gitterfehlerkonzentration N_d bei $p = 0$:

$$N_d^p = N_d \cdot \exp(-p \cdot \Delta V_f / RT) \quad (33)$$

mit ΔV_f = Zunahme des Kristallvolumens durch die Bildung von einem Mol von Gitterfehlern

$$R = 8,314 \cdot J \cdot \text{grd}^{-1} \text{ Mol}^{-1} = k \cdot N_L; N_L = 6,0225 \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$$

2. Bei der Änderung der Sprungfrequenz spielt die kurzzeitige Volumenänderung ΔV_m eine Rolle, die durch die Verschiebung des Gitterfehlers entsteht. Daraus resultiert die Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D^p :

$$D^p = D \cdot \exp(-p \cdot (\Delta V_f + \Delta V_m) / RT) = D \cdot \exp(-p \cdot \Delta V_a / RT) \quad (34)$$

mit D = Diffusionskoeffizient für $p = 0$.

$\Delta V_a = \Delta V_f + \Delta V_m$ = Aktivierungsvolumen, auf ein Mol von Gitterfehlern bezogen.

Die Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für Gitterfehler wird durch das Vorzeichen und den Wert des Aktivierungsvolumens ΔV_a bestimmt. Für die Titanomagemite ist $\Delta V_a > 0$ anzunehmen. Dies ergibt sich aus folgenden Überlegungen:

Bei den nicht-stöchiometrischen Titanomagemiten sind Leerstellen auf Kation-A- oder B-Plätzen nicht notwendigerweise identisch mit einem Gitterfehler im obigen Sinn. Erst durch die irreguläre Ver-

teilung von Leerstellen zwischen A- und B-Untergitter kann von Gitterfehlern gesprochen werden.

Es erfolgt auch bei der Diffusion von Leerstellen eine kurzzeitige Volumenerhöhung durch einen Kationenübergang, d.h. $\Delta V_m > 0$. Für die Verschiebung der Gleichgewichtskonzentration N_d^p nach Gl. (33) sind Gitterfehler - unter anderem auch eine Fraktion von Leerstellen - relevant, die durch eine Störung des regelmäßigen Kristallgitters immer auch eine Volumenerhöhung $\Delta V_f > 0$ bewirken.

Insgesamt folgt aus $\Delta V_a > 0$, daß der Diffusionskoeffizient $D^p < D(p = 0)$ bei Zunahme des hydrostatischen Drucks $p > 0$ ist. Diese Verhältnisse sind konträr zum Reaktionsschema unter einaxialem Druck. Überlagern sich einaxiale und hydrostatische Druckkomponenten, wie dies bei der vorliegenden Meßmethode anzunehmen ist, dann ist möglicherweise eine Kompensation der resultierenden Diffusionseffekte denkbar.

Für die DSDP-Proben ließe sich daraus folgern, daß sich die Konzentration der Gitterfehler mit einer bestimmten Orientierung durch einen äußeren Druck nicht mehr erhöhen ließe. Daraus können Rückschlüsse auf die Symmetrie der Gitterfehler oder auf den Betrag der inneren Spannung gezogen werden. Die Ursache von inneren Spannungen ist hauptsächlich die durch eine inhomogene Tieftemperaturoxidation bedingte Variation der Gitterkonstanten in einem Korn. Eine weitere Erhöhung der inneren Spannungen wurde durch die mechanische Zerstörung der kompakten Proben und den Mahlvorgang bewirkt. Das inelastische Verhalten wird mit Sicherheit auch von der Korngröße beeinflußt.

Es wäre also durch die Summe dieser Einzeleffekte durchaus erklärbar, weshalb bei den Ozeanbasalten (mit $z > 0.2$) keine Druckabhängigkeit von S_a^m und S_d^m beobachtbar ist. Bei den hier durchgeführten Schaltexperimenten sind druckabhängige Diffusionsprozesse nur dann nachweisbar, wenn ihre Relaxationszeiten hinreichend lang sind. Man kann deshalb nicht ausschließen, daß während der ersten

15 sec nach der Feldänderung, also vor dem Registrierfenster (15 sec bis 1000 sec) druckabhängige Relaxationsvorgänge stattfinden.

Entgegen diesen Beobachtungen glauben Lowrie et al. (1973) und Peirce et al. (1974) Hinweise auf eine Druckabhängigkeit der VRM bei tholeiitischen Basalten gefunden zu haben. Sie berichten von einer sehr starken Zunahme der VRM von Leg 15- bzw. Leg 26-Basalten (die Leg 26-Basalte besitzen kretazisches Alter), die durch eine geringe äußere Belastung (Messung der NRM im PAR-Spinnermagnetometer, bei dem die Probe während der Messung mit 150-300 Hz innerhalb von Induktionsspulen rotiert, oder bei einer leichten Berührung der Probe) ausgelöst wurden.

Insgesamt ist die Deutung der Druckabhängigkeit und die darauf basierende Modellvorstellung noch wenig befriedigend.

Die Bedeutung von Druckexperimenten für die viskosen Magnetisierungsprozesse unter natürlichen Bedingungen ist offensichtlich: In situ sind die Ozeanbasalte dem hydrostatischen Druck p_w der darüber liegenden Wassersäule ausgesetzt. Bei einer durchschnittlichen Abnahme der Wassertiefe z von $z = 2000$ m am mittelozeanischen Rücken bis $z = 5000$ m an den Kontinentalrändern erhält man für den hydrostatischen Druck $p_w = \rho \cdot g \cdot z$ (mittlere Dichte des Wassers $\rho \approx 1,1 \text{ g/cm}^3$, $g = 9,81 \text{ m/sec}^2$) eine Variation von p_w zwischen 21,6 MPa bis 59,4 MPa.

Die darauf liegende Sedimentbedeckung (Layer 1) der Tholeiite (Mächtigkeit der Sedimente zwischen 0 m am ozeanischen Rücken bis zu 500 m an den Kontinentalrändern) bewirkt eine weitere Druckkomponente. Daneben ist die basaltische Quellage mit einer Mächtigkeit von 1000 m (Layer 2) den weitgehend einaxialen tektonischen Druck- und Zugspannungen in der ozeanischen Kruste ausgesetzt.

8.5. Messung der irreversiblen Suszeptibilität

Die Messung von χ_i wurde nach der in Kap. 7.3.3. vorgestellten Methode vorgenommen. Bei den synthetischen Proben wurde ein möglichst kleiner Fehler von χ_i dadurch gewährleistet, daß die Hy-

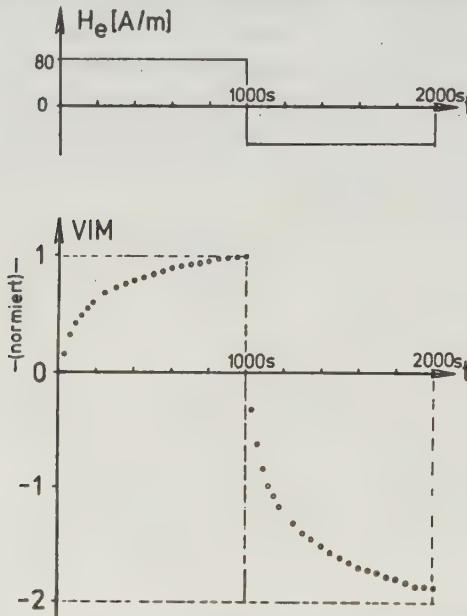
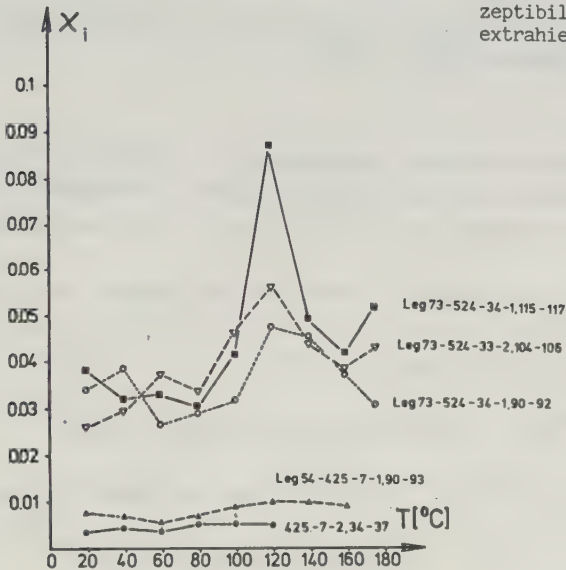


Abb. 8.5.1. Verlauf der viskosen induzierten Magnetisierung ($VIM(t)$) nach dem Umpolen des Zugfeldes $H_e = 79,6$ A/m bei der Probe Leg 54-425-7-2, 34-37. Im oberen Teil ist der Feldverlauf $H_e(t)$ nach dem Entmagnetisieren ($H_{max} = 79000$ A/m) wiedergegeben.

steresenachwirkung nach dem Umpolen des Meßfeldes drastisch abnimmt. Dieses Verfahren führt jedoch bei den Basaltproben nicht zum gewünschten Resultat. Die Hysteresenachwirkung nimmt nach dem Umpolen im Vergleich zur Neukurve zu. Durch einen modifizierten Schaltversuch wird dieses Verhalten deutlich (Vgl. Abb. 7.3.3.2.). Dazu wird die Probe nach dem Wechselfeld-Entmagnetisieren dem Zugfeld $H_e = 79,6$ A/m ausgesetzt und nach der Zeit $t_a = 1000$ sec wird

das Feld umgepolt. Abb. 8.5.1. zeigt im oberen Teil den Schaltzustand des Feldes $H_e(t)$. Im unteren Teil sind die viskosen Magnetisierungsänderungen der Probe Leg 54-425-7-2,34-37 wiedergegeben. Der Betrag der VIM(t) nach dem Einschalten ist nach der gleichen Schaltdauer t_a halb so groß wie nach dem Umpolen. Bei weiteren Um-

Abb. 8.5.2. Temperaturabhängigkeit der irreversiblen Suszeptibilität χ_i der extrahierten DSDP-Proben.



polungen wiederholt sich der gleiche Ausschlag der VIM (nicht abgebildet). Die restlichen Proben zeigen ausnahmslos das gleiche Verhalten der VIM beim Umpolungsversuch (nicht abgebildet). Die Messung der irreversiblen Suszeptibilität wurde deshalb ausschließlich im 1. Quadranten vorgenommen.

Die Ergebnisse von $\chi_i(T)$ sind in Abb. 8.5.2. zusammengefaßt. Der

Verlauf der $\chi_i(T)$ folgt in abgeschwächtem Maße dem Temperaturverhalten der Viskositätskoeffizienten S_a^m . Dafür ist der Anstieg von χ_i mit T charakteristisch. Man würde bei einer nachwirkungsfreien Messung eine Abnahme von χ_i mit steigender Temperatur T erwarten. Die Bestimmung der Nachwirkungskonstanten $S_v(T)$ wurde wegen der unzureichenden Messung von χ_i nicht durchgeführt.

8.6. Folgerungen für das Langzeitverhalten der viskosen Magnetisierung

Welche Folgerungen lassen sich aus den vorliegenden Messungen über das Langzeitverhalten der viskosen Magnetisierung ableiten? Dazu werden nur die Meßergebnisse der kompakten Proben betrachtet.

Die folgenden Ausführungen gehen von der Theorie von Street & Woolley aus (Vgl. Kap. 2.4.). In Analogie zu Gl. (6) gilt für die viskose Magnetisierungskomponente $I(t)$:

$$I(t) = 2 \cdot I_s \cdot \int_0^{\infty} \exp(-t/\tau_0 \cdot \exp(-E/kT)) \cdot f(E) dE \quad (35)$$

mit $f(E)dE$ = Zahl der metastabilen magnetischen Momente, die eine Aktivierungsenergie zwischen E und $E + dE$ besitzen. Es gilt weiterhin folgende Normierungsbedingung:

$$\int_0^{\infty} f(E) dE = 1 \quad (36)$$

Aus Gl. (35) erhält man den Viskositätskoeffizienten S (für diese Ableitung ist die Unterscheidung zwischen S_a und S_d unwesentlich):

$$S = \frac{dI}{d(\ln t)} = 2 I_s \cdot \int_0^{\infty} \lambda \exp(-\lambda) \cdot f(E) dE \quad (37)$$

mit $\lambda = t/\tau_0 \exp(-E/kT)$

Das Maximum von $\lambda \exp(-\lambda)$ tritt bei $\lambda = 1$ auf. Daraus folgt dann:

$$E = kT \cdot \ln(t/\tau_0) \quad (38)$$

In Abb. 8.6.1. ist für das Registrierintervall von $t_1 = 15$ sec bis $t_2 = 1000$ sec die Spanne der Aktivierungsenergien von $E_1(t_1, T)$ bis $E_2(t_2, T)$ für die Meßtemperaturen von $19^\circ\text{C} < T < 175^\circ\text{C}$ aufgetragen. τ_0 entspricht dabei dem Wert, der für die thermische Nachwirkung gilt: $\tau_0 = 1,4 \cdot 10^{-11}$ sec.

Während der Schaltversuche erfolgt die thermische Aktivierung mag-

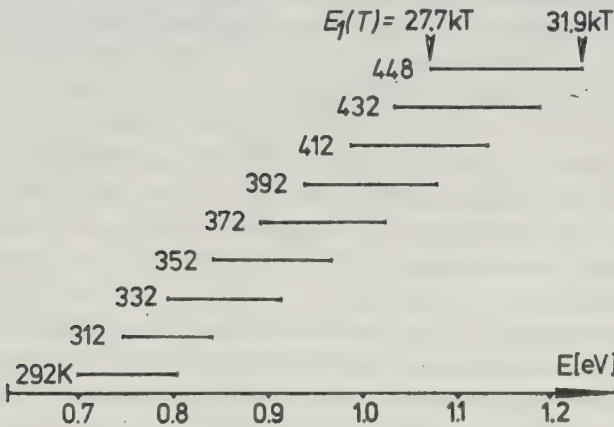


Abb.8.6.1. Energiebänder $E_1(T) - E_2(T)$ bei den Meßtemperaturen von $T = 292$ K bis $T = 448$ K. Während der Registrierung der viskosen Magnetisierung (VIM, VRM) im Intervall 15 sec bis 1000 sec erfolgt die Aktivierung metastabiler magnetischer Momente über Energiebarrieren zwischen $E_1(T) = 27,7 \text{ kT} \leq E \leq E_2(T) = 31,9 \text{ kT}$.

netischer Momente über Energiebarrieren E mit $E_1 \leq E \leq E_2$. Aus Abb. 8.6.1. ist ersichtlich, daß sich diese sogenannten "Energiebänder" $E_1(T) - E_2(T)$ überlappen und mit steigender Temperatur breiter werden.

Eine Näherungslösung von Gl. (37) wird von Gaunt (1976) angegeben. Dabei wird von einem logarithmischen Verlauf der VIM bzw. VRM ausgegangen. Für die weitere Abschätzung werden die Viskositätskoeffizienten näherungsweise als konstant betrachtet (Vgl. Abb. 8.3.1. - 8.3.5.).

Wenn sich $f(E)$ im Vergleich zu $\lambda \exp(-\lambda)$ wenig ändert, dann geht Gl. (37) über in:

$$S \approx 2 \cdot I_s \cdot kT \cdot f(E') \int_0^{t/\tau_0} \exp(-\lambda) d\lambda \quad (39)$$

mit $f(E') = f(kT \cdot \ln(t/\tau_0))$.

Es wurde dabei angenommen, daß $f(E')$ innerhalb von $E_1(t_1, T) = 27.7 \text{ kT}$ bis $E_2(t_2, T) = 31.9 \text{ kT}$ nahezu konstant ist. Das Integral in Gl. (39) kann im Zeitbereich $15 \text{ sec} \leq t \leq 1000 \text{ sec}$ näherungsweise gleich 1 gesetzt werden. Es gilt schließlich:

$$S \approx 2 \cdot I_s \cdot kT \cdot f(E') \quad (40)$$

Diese Gleichung ist nur für $f(E') = f(E)$ streng gültig.

Zwischen den Viskositätskoeffizienten S und der Häufigkeit der Energiebarrieren herrscht näherungsweise eine lineare Beziehung, die eine grobe Abschätzung von $f(E)$ bis E_2 (1000 sec, 175°C) = 1.232 eV erlaubt.

Bei der Untersuchung des Langzeitverhaltens der viskosen Magnetisierung sollen die mehr oder weniger starken Abweichungen der VIM vom logarithmischen Verlauf, die in Kap. 8.3. diskutiert wurden, nicht brücksichtigt werden. Diese Vereinfachungen und Annahmen sind notwendig, um wenigstens prinzipiell die Meßergebnisse zu deuten.

Als Beispiel werden die VIM-Registrierungen der Probe 73-524-34-1, 115-117 ausgewertet. Setzt man in Gl. (40) die mittleren Viskositätskoeffizienten, sowie den Wert von $I_s(T)$ ein, dann erhält man die Verteilung $f(E)$ in Abb. 8.6.2. Wir sehen dabei, daß gleiche spektrale Anteile von $f(E)$, die sich entsprechend der Lage der "Energiebänder $E_1(T) - E_2(T)$ " benachbarter Meßtemperaturen überlappen, starke Unterschiede aufweisen. Außerdem treten im geglätteten Verlauf von $f(E)$ zwischen $E_{\min} \approx 0.7 \text{ eV}$ und $E_{\max} \approx 1.23 \text{ eV}$ sehr große Schwankungen von $f(E)$ auf. Wie man aus dieser Darstellung erkennt, führen die, zum Teil erheblichen, Änderungen der VIM bei der Erhöhung der Meßtemperatur um 20°C ,

zu großen Sprüngen in der Verteilung von $f(E)$. Für die vorgestellte Probe bedeutet dies, daß $f(E)$ im Bereich bis $E \leq 1.23$ eV offensichtlich nicht konstant ist.

In obiger Ableitung wurde die Temperaturabhängigkeit der Energieschwelle E nicht berücksichtigt.

Beschränkt man sich auf Wandverschiebungen, dann ist besonders die Wechselwirkung zwischen der Blochwand und Versetzungen oder nichtmagnetischen Einflüssen im Erzkorn von Interesse (Stacey & Wise, 1967; Soffel, 1970). Für die Aktivierungsenergie E pro Längeneinheit (in J/m bzw. eV/m), die aufgewendet werden muß, um eine 180°-Blochwand über eine Versetzung, charakterisiert durch den Burgers' Vektor $\vec{b}$ zu bewegen, gilt (Träuble, 1966):

$$E = 3/2 \cdot G \cdot b \cdot \lambda_{100} \cdot \sigma_B \cdot \sin \beta \cdot \sin \omega \quad (41)$$

mit G = Schermodul, σ_B = Blochwanddicke, λ_{100} = Magnetostruktionskonstante, β = Winkel zwischen $\vec{b}$ und der Versetzungslinie, ω = Winkel zwischen $\vec{b}$ und der Blochwandnormalen.

Aus Gl. (41) erkennt man, daß für eine Schraubenversetzung $\beta = 0$ und damit $E = 0$ folgt. Für den stöchiometrischen Titanomagnetit TM60 kann die maximale Potentialschwelle bei $|\vec{b}| = a_0$ (a_0 = Gitterkonstante) aus dem bekannten G , λ_{100} und σ_B abgeschätzt werden.

Das Schermodul G ist mit dem Kompressionsmodul K durch

$G = 3K(1 - 2\nu)/(2(1 + \nu))$ verknüpft. Setzt man für die Poisson'sche Zahl der Querkontraktion $\nu = 0.25$ ein, dann ergibt sich mit $K = 10^{11}$ N/m² (Vgl. Kap. 8.4.) der Wert $G = 6 \cdot 10^{10}$ N/m² (Appel, 1983). Für λ_{100} gibt Syono (1965) einen Wert von $\lambda_{100} = 180 \cdot 10^{-6}$ an. Mit $\beta = 90^\circ$ und einer mittleren Blochwanddicke $\sigma_B = 1000$ Å folgt $E = 1.2 \cdot 10^{-9}$ J/m = $7.8 \cdot 10^9$ eV/m = 0.78 eV/Å. Kleinräumige Gitterstörungen bewirken demnach bereits beträchtliche Potentialschwellen.

Ausschlaggebend für $E(T)$ ist in diesem Fall im wesentlichen die Temperaturabhängigkeit von $\lambda_{100}(T)$. Mit steigendem T nimmt E gemäß $\lambda_{100}(T)$ ab.

In Abb. 8.3.2. entspricht dies einer Verschiebung des gesamten

Spektrums von $f(E)$ nach links. Ist diese Verschiebung $\Delta E = E(T_0) - E(T)$ bei der Temperaturerhöhung von T_0 nach $T > T_0$ nicht im gesamten Spektrum einheitlich, dann tritt an einzelnen Stellen von $f(E)$ eine Zu- oder Abnahme gegenüber der ursprünglichen Verteilung von $f(E)$ bei T_0 auf. Eine Abschätzung dieser Effekte muß im Rahmen der vorliegenden Arbeit offen bleiben. Man kann jedoch davon ausgehen, daß der Verlauf von $f(E)$ gemäß Abb. 8.3.2. nur zum Teil durch die unterschiedliche Verschiebung einzelner Spektralteile zustande kommt.

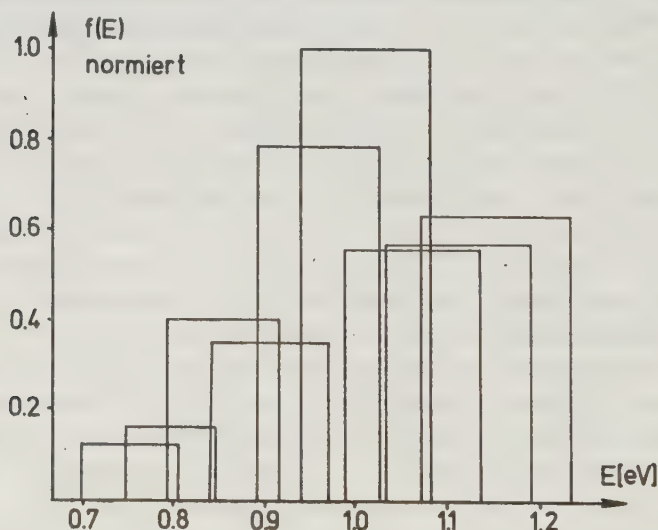


Abb. 8.6.2. Verteilung der Energiebarrieren $f(E)$ in den Grenzen $E_1 = 27.7$ kT bis $E_2 = 31.9$ kT bei den Temperaturen $19^\circ\text{C} < T < 175^\circ\text{C}$ der Probe Leg 73-524-34-1, 115-117 (kompakt). $f(E)$ wurde willkürlich gleich 1 gesetzt. Die Verteilung $f(E)$ maximal erhält man aus dem Verlauf der VIM(T) mit Gl. (40).

Aufgrund der Schwankungen von $f(E)$ kann man schließlich folgern, daß die Zunahme der viskosen induzierten Magnetisierung über lange Zeiten schwankt. Auch für die restlichen Proben ist diese Folgerung gültig. Nimmt nämlich die Größe $S_a^m(T)/I_s(T)$ nicht linear mit T , sondern z.B. mit T^α zu, wobei $\alpha > 1$ ist, dann folgt aus Gl. (40),

daß $f(E)$ mit E zunimmt. Aus den Abb. 8.3.1. bis 8.3.5. erkennt man, daß dieser Fall bei allen Proben vorliegt. Mit Sicherheit ist also auszuschließen, daß zeitlich eng begrenzte Laborversuche ausreichen, um mit den so ermittelten Viskositätskoeffizienten auf das Langzeitverhalten der viskosen Magnetisierung zu extrapolieren. Diese einfachen Verhältnisse sind bei den vorliegenden Proben nicht gegeben.

Die gesamte viskose Magnetisierung der Ozeanbasalte seit der letzten Umpolung des Erdmagnetfeldes ist nach Gl. (35) von der Fläche unter der Verteilung $f(E)$ bei Raumtemperatur T_0 bis $E_{\max}(T_0) = 1.45$ eV abhängig. Die Schwierigkeit, die sich bei der Abschätzung dieser viskosen Magnetisierungskomponente stellt, liegt darin, daß über den Temperaturverlauf der einzelnen Potentialschwellen keine ausreichenden Angaben möglich sind. Es ist weder gesichert, welche Magnetisierungsprozesse für die viskose Magnetisierung verantwortlich sind, noch sind wichtige Materialeigenschaften (z.B. Magnetostruktionskonstanten) der Titanomaghemite hinreichend bekannt.

Als Ergebnis der vorliegenden Messungen ist jedoch festzuhalten, daß der Viskositätskoeffizient mit zunehmender Dauer nach der Feldänderung zunimmt.

Dieses Ergebnis steht jedoch im Widerspruch zu den Einzelmessungen, bei denen häufig eine Abnahme der Steigung der VIM, am Ende des Registrierintervalls, beobachtet wurde. Verschiedene Untersuchungen anderer Autoren (Vgl. Kap. 6.) haben ergeben, daß unter anderem die Wechselfeld-Entmagnetisierung das viskose Verhalten synthetischer wie natürlicher Proben beeinflusst. Im Vergleich zur thermischen Entmagnetisierung ist nach der Wechselfeld-Entmagnetisierung der gemessene mittlere Viskositätskoeffizient geringer. Es wäre denkbar, daß der Einfluß der Wechselfeld-Entmagnetisierung auf die Zeitabhängigkeit der VIM durch die Messung der Proben, bei erhöhten Temperaturen, kompensiert wird.

8.7. Vergleich zwischen der viskosen und der remanenten Magnetisierung

Die Magnetisierung der Ozeanbasalte läßt sich näherungsweise in drei Anteile, nämlich Thermoremanenz $\overrightarrow{TRM}$, die induzierte Magnetisierung im Erdmagnetfeld $\vec{H}^e$ und die viskose induzierte Magnetisierung aufspalten. Neben der viskosen Magnetisierung überlagern sich der TRM noch weitere sekundäre Magnetisierungskomponenten, die jedoch hier nicht betrachtet werden sollen. Eine häufig im Gesteinsmagnetismus verwendete Größe, zur Charakterisierung der Magnetisierung, ist der Königsbergerfaktor Q. Q ist gleich dem Verhältnis von natürlicher Remanenz NRM zur induzierten Magnetisierung $\chi_r \cdot H^e$. Jedoch ist die Magnetisierung $\chi_r \cdot H^e$ kleiner als die gesamte induzierte Magnetisierung $\chi_t \cdot H^e$, da $\chi_r(H^e) < \chi_t(H^e)$ ist.

Die $\overrightarrow{NRM}$ läßt sich näherungsweise in der Form $\overrightarrow{TRM} + \overrightarrow{VIM}$, wenn sich die Probe in situ befindet, oder als $\overrightarrow{TRM} + \overrightarrow{VRM}$, wenn die Probe im Nullfeld liegt, darstellen.

Die Größenordnung der viskosen induzierten Magnetisierung, die sich aus den Labormessungen ergibt, soll zunächst mit dem Betrag der gemessenen NRM verglichen werden. Bei der Bestimmung der VIM wird der mittlere Viskositätskoeffizient S_a (aus den Messungen an kompakten Proben) bei Raumtemperatur T_0 verwendet. Aus dem vorhergehenden Kap. 8.6. folgt, daß auf diese Weise nicht die gesamte viskose Magnetisierung erhalten wird. Im Rahmen dieses Vergleiches ist diese erste Näherung für VIM jedoch ausreichend.

Zusätzlich muß man annehmen, daß

1. $S_a(T_0)$ um den Faktor $H^e/H_e \approx 2$ im Erdmagnetfeld kleiner ist als im Laborfeld H_e .
2. das Erdmagnetfeld H^e während der Dauer der Polaritätsepoche konstant ist.

Die viskose Magnetisierungskomponente zwischen 1 sec und $0,7 \cdot 10^6$ a

wird nach Gl. (3a) berechnet und als VIM^e bezeichnet.

Bei den Proben aus Leg 54 ist ein direkter Vergleich zwischen der NRM und der VIM^e möglich. Diese Proben wurden bereits an Bord des Forschungsschiffes paläomagnetisch untersucht (Petersen & Roggen-then, 1980). Unmittelbar, nachdem die Bohrkerne geborgen wurden, fand eine Messung der $\overrightarrow{NRM}$ statt. Aufgrund der Beprobung ist nur die Inklination des Magnetisierungsvektors definiert. Die Proben wurden Schritt für Schritt Wechselfeld-entmagnetisiert und die verbleibende Magnetisierungsrichtung wurde nach jedem Abmagnetisierungsschritt ausgewertet. Daraus gewinnt man die "stabile Richtung" der Remanenz, die nach der gängigen Vorstellung mit der Richtung der ursprünglichen Thermoremanenz weitgehend übereinstimmt. Folgende Werte wurden ermittelt:

Probe	NRM[A/m]	I[°]	stabile I[°]	Q	MDF[A/m]
425-7-2,34-37	3,26	-12,0	+ 25	3	3741
425-7-1,90-93	19.97	+12,6	+ 30	33	8358

I = Inklination nach der Kern- und tektonischen Korrektur

Q = Königsbergerfaktor

Das MDF (Mean Destructive Field) gibt an, bei welcher Amplitude $\hat{H}_{max}$ des Wechselfeldes der Betrag der NRM auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes abgenommen hat.

Bei der Probe 425-7-2,34-37 findet ein Richtungswechsel der Inklination der $\overrightarrow{NRM}$ zur stabilen Magnetisierungsrichtung statt. Aus dem Meßwert $S_a = 0.4$ A/m erhält man für diese Probe $VIM^e = 2.67$ A/m. Wenn über die Richtung der TRM keine Annahmen gemacht werden, dann gilt: Sei α der Winkel zwischen der $\overrightarrow{TRM}$ und der $\overrightarrow{VIM^e} || \overrightarrow{H^e}$ in der ozeanischen Kruste, dann erhält man mit dem Sinussatz den Betrag der TRM nach folgender Gleichung:

$$TRM = \sqrt{NRM^2 - (VIM^e \cdot \sin \alpha)^2} - VIM^e \cdot \cos \alpha \quad (42)$$

Der Verlauf der TRM als Funktion des Winkels α ist mit den vorliegenden Daten in Abb. 8.7.1. aufgetragen.

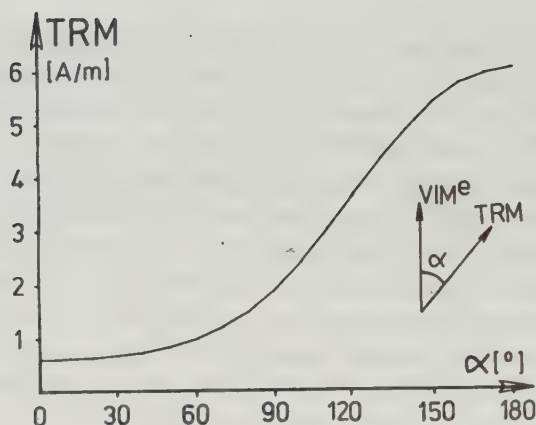


Abb. 8.7.1. Verlauf der TRM als Funktion des Winkels α bei der Probe 425-7-2, 34-37.

Dabei sind zwei Fälle interessant, nämlich, daß die thermoremanente Magnetisierung des Krustenabschnitts, aus dem die Probe stammt, normal ($\alpha = 0^\circ$) oder invers ($\alpha = 180^\circ$) zum heutigen Magnetfeld gerichtet ist. Petersen & Roggenthen weisen darauf hin, daß wegen der äquatornahen Lage der Bohrung 425 die Polarität der remanenten Magnetisierung nicht eindeutig ermittelt werden kann. Die Inklination des erdmagnetischen Dipolfeldes beträgt im Beprobungsgebiet 18° . Jedoch kann aufgrund der Säkularvariation des Erdmagnetfeldes dieser Wert erheblich über- oder unterschritten werden. Im günstigsten Fall ($\alpha = 180^\circ$) ist die $TRM \approx 2.2 \cdot VIM^e$ und im ungünstigsten Fall ($\alpha = 0^\circ$) wird die $TRM \approx 0.22 \cdot VIM^e$ von der VIM^e übertroffen.

Für die zweite Probe erhält man $VIM^e = 1.34$ A/m. Beschränkt man sich hier nur auf die beiden Grenzfälle $\alpha = 0^\circ$ und $\alpha = 180^\circ$, dann folgt jeweils $TRM(\text{normal}) = 17.3$ A/m $\approx 6.5 \cdot VIM^e$ und $TRM(\text{invers}) = 22.64$ A/m $\approx 8.5 \cdot VIM^e$.

Das Verhältnis der TRM zur VIM^e beider Proben ist sehr unterschiedlich. Der viskose Magnetisierungsanteil spiegelt die magnetische Härte der NRM wieder. Je geringer das MDF ist, umso kleiner wird das Verhältnis TRM/VIM^e .

Bei der Probenserie aus Leg 73 wird ein Vergleich der VIM^e mit Messungen der NRM über einen größeren Bohrabschnitt durchgeführt. Petersen (1983) gibt für den Bohrabschnitt 524-29 bis 524-35 folgende Mittelwerte mit Standardabweichung an: $NRM = (4.28 \pm 0.24) \text{ A/m}$, $MDF = (5.17 \pm 0.46) 10^3 \text{ A/m}$, $Q = 6.5 \pm 2.6$. Housden et al. (1983) fanden im Bereich 524-29 bis 524-33 für die $NRM = (5.43 \pm 4) \text{ A/m}$, $MDF = (2.4 \pm 0.32) 10^3 \text{ A/m}$ und $Q = 6.3 \pm 1.9$.

Geht man von den Meßergebnissen der Proben 524-34-1, 115-117 und 524-34-1, 90-93 aus, dann liegt die VIM^e einmal bei 2.3 A/m und das andere Mal bei 3.6 A/m .

Aus der Messung der magnetischen Anomalien im weiteren Umkreis der Bohrung 524 folgt schließlich eine normale Polarität der remanenten Magnetisierung im Beprobungsgebiet (Petersen, 1983).

Mit der Annahme, daß die gemessenen Viskositätskoeffizienten repräsentativ für den gesamten Bohrabschnitt sind, ergibt sich im Mittel, daß die $TRM \approx NRM - VIM^e$ etwa so groß wie die viskose Komponente der NRM ist.

Aus den Ausführungen im vorhergehenden Kapitel wurde der Schluß gezogen, daß der Viskositätskoeffizient S_a während der Polaritätsepoche im zeitlichen Mittel deutlich über dem Wert liegt, der hier verwendet wurde. Dadurch könnte z.B. bei den Leg 73-Proben der Fall eintreten, daß die viskose Komponente VIM^e , die additiv zur Thermoremanenz auftritt, für sich allein gesehen, bereits die NRM übertrifft. Dies widerspricht jedoch der Anschauung.

Trotz der noch ungeklärten Fragen ist das Ergebnis bemerkenswert, daß, bei Ozeanbasalten mit einer niederkoerzitiven natürlichen Remanenz, der viskose Anteil der Magnetisierung zum Teil bis zu einem Mehrfachen der Thermoremanenz reichen kann. Eine Abhängigkeit der magnetischen Viskosität vom Oxidationsgrad z , wie dies Özdemir & Banerjee (1981) und Moskowitz & Banerjee (1981) an synthetischen Titanomaghemititen feststellten, ist nicht erkennbar.

8.8. Zusammenstellung der Messungen und Ergebnisse für die DSDP-Proben

Es wurden Messungen der viskosen Magnetisierung von fünf DSDP-Proben durchgeführt. Der zeitliche Verlauf der VIM und VRM ist im Zeitfenster von 15 sec bis 1000 sec bei Temperaturen bis 175°C im allgemeinen nicht logarithmisch. Die Größenordnung der gemessenen Viskositätskoeffizienten stimmt mit verschiedenen Literaturwerten überein (Lowrie & Kent, 1976; Lowrie & Kent, 1978; Plessard & Prévot, 1977).

Um die Zu- bzw. Abnahme der viskosen Magnetisierung in geologischen Zeiträumen abschätzen zu können, wurde versucht, die Ursache für die magnetische Nachwirkung bei den Basaltproben zu erklären. Der erste Erklärungsansatz, daß nämlich die Relaxation von Einbereichsteilchen mit einer konstanten Häufigkeitsverteilung der Korndurchmesser, in einem gewissen Korngrößenbereich, für die Abweichungen der VIM bzw. VRM vom logarithmischen Zeitverhalten verantwortlich ist, konnte nicht bestätigt werden.

Aus der Frage heraus, welchen Anteil möglicherweise die Diffusionsnachwirkung an der magnetischen Viskosität besitzt, wurden die Proben ein zweites Mal gemessen. Dazu wurde die magnetische Phase extrahiert, um die Aufheizzeit der Proben, vor Beginn der Messung, bis auf $t_i = 10$ min, zu verkürzen. Gegenüber den Erstmessungen an kompakten Proben, konnten erhebliche Abweichungen der mittleren Viskositätskoeffizienten $S_a^m(T)$, $S_d^m(T)$ bei den einzelnen Proben festgestellt werden. Aus diesem Ergebnis sind jedoch keine befriedigenden Aussagen über die Diffusionsnachwirkung ableitbar. Es mußte außerdem untersucht werden, ob die Unterschiede beider Meßreihen nicht von anderen Faktoren, wie Änderungen der Kornspektren oder Oxidationseffekte, herrühren. In diesem Zusammenhang wurde auch die hydrostatische Druckabhängigkeit der Viskositätskoeffizienten an den extrahierten Proben, bis maximal $p = 10$ MPa gemessen, jedoch keine signifikante Druckempfindlichkeit von S_a^m oder S_d^m festgestellt. Durch die mechanische Bearbeitung der Proben

(Mahlen, etc.) finden irreversible strukturelle Veränderungen der Titanomaghemitteilchen statt, die offensichtlich einen großen Einfluß auf das Verhalten der viskosen Magnetisierung besitzen. Eine quantitative Erfassung dieser Veränderungen ist nicht möglich. Durch den Prozess des Mahlens und Extrahierens wurden insgesamt zu viele, nicht überschaubare Effekte bewirkt, die eine Deutung der Nachwirkungsprozesse eher erschwerten als förderten.

Eine derartige Abhängigkeit der Nachwirkung von der Art des Zermahlens und Extrahierens, wurde bisher bei Gesteinsproben noch nicht festgestellt. Plessard & Prévot (1977) untersuchten die viskose Magnetisierung von pulverisierten DSDP-Proben, führten aber keine Vergleichsmessungen der kompakten und gemahlenen Proben durch.

Die Meßergebnisse der kompakten Proben wurden daraufhin auf einem anderen Weg ausgewertet. Ausgehend von der Theorie von Street & Woolley, wurde die Verteilung der Aktivierungsenergien $f(E)$ für eine Probe abgeschätzt. Die Verteilung von $f(E)$ nimmt mit wachsendem E im Mittel zu. Daraus kann man folgern, daß ebenso der mittlere Viskositätskoeffizient im Lauf der Zeit zunimmt.

Jedoch ist eine einigermaßen genaue Abschätzung des Langzeitverhaltens der VIM aus verschiedenen Gründen nicht möglich. Einerseits ist die Wechselwirkungsenergie zwischen den Gitterfehlern und der spontanen Magnetisierung noch nicht genügend erforscht. Andererseits sind für Titanomaghemite wichtige Materialkonstanten, wie z.B. die Magnetostraktionskonstante nicht bekannt.

Ein Vergleich zwischen der viskosen Magnetisierungskomponente VIM^e seit der letzten Umpolung des Erdmagnetfeldes mit der natürlichen Remanenz, bzw. mit der abgeleiteten TRM, liefert zum Teil erstaunlich große viskose Magnetisierungskomponenten.

Die unterschiedlichen Erklärungsansätze zu den Meßergebnissen der einzelnen Materialgruppen - nicht-dotierte und dotierte Titanomagnetite, sowie natürliche Titanomaghemite - sind in keinem Fall eindeutig genug, um daraus für jede Gruppe einen spezifischen Nach-

wirkungsmechanismus ableiten zu können. Wahrscheinlicher ist, daß die thermische und die Diffusionsnachwirkung bei den einzelnen Probenserien unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Dies gilt auch für die Magnetisierungsanteile, die durch Drehprozesse und Wandverschiebungen zustande kommen. Der Umstand, daß insgesamt keine einheitliche Systematik der Meßergebnisse gefunden wurde, ist bemerkenswert. Neben der Teilchengröße spielen auch andere Faktoren (Art und Konzentration von Gitterfehlern, Vorbehandlung der Proben und Durchführung der Messungen) eine Rolle, die direkt mit der inneren Struktur der magnetischen Substanz zusammenhängen oder diese verändern. Untersuchungen der magnetischen Viskosität von synthetischen Titanomagnetiten, die fast ausschließlich in Bezug auf die Teilchengrößenabhängigkeit der Viskositätskoeffizienten durchgeführt wurden, lassen sich nicht ohne weiteres auf natürliche Proben übertragen.

9. Zusammenfassung

Den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit bildete die Frage, wie groß der Anteil der viskosen Magnetisierung innerhalb der remanenten Magnetisierung der Gesteine ist, und welche zeitliche Gesetzmäßigkeit die Zu- bzw. Abnahme der viskosen Magnetisierung besitzt.

Zu diesem Zweck wurde die magnetische Nachwirkung an synthetischen, reinen und mit Fremddionen dotierten Titanomagnetiten, sowie an natürlichen Basaltproben des Südatlantik und Galapagos-Rücken untersucht. Dazu wurde im Laborversuch die Zu- und Abnahme der viskosen Magnetisierung im äußeren Zugfeld von 79,6 A/m (1 Oe) über Zeiträume bis 1000 sec und bei Temperaturen bis 175°C gemessen. Zur Darstellung und Charakterisierung der viskosen induzierten (VIM) und der viskosen remanenten (VRM) Magnetisierungen wurden die Viskositätskoeffizienten S_a und S_d und zum Teil zusätzlich die Nachwirkungskonstante S_v bestimmt.

Generell gehorchen die VIM und VRM keinem einfachen logarithmischen Zeitgesetz, wie es im allgemeinen bei Ferromagnetika, wie Eisen, Nickel und deren Legierungen, beobachtet wird: Trägt man die viskose Magnetisierung als Funktion von $\log(t)$ auf, so ist die resultierende Steigung S_a oder S_d nicht konstant.

Aufbauend auf bisherige Arbeiten, wurde für die reinen, polykristallinen Titanomagnetite der Zusammensetzung $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0.60$) der Temperaturverlauf der Nachwirkungskonstanten S_v , die ein Maß für die thermische Nachwirkung darstellt, bestimmt. In einem begrenzten Registrierintervall wird ein Anstieg von S_v mit der Temperatur T beobachtet. Dieses, für hartmagnetische Werkstoffe typische Verhalten deutet darauf hin, daß die viskosen Umagnetisierungsprozesse nach einer Feldänderung hauptsächlich durch Drehprozesse und nur zu einem geringen Anteil durch Wandverschiebungen erfolgen.

Bei den Al-, Mg-dotierten Titanomagnetiten liefert die Auswertung der Nachwirkungskonstanten S_v für die Zu- und Abnahme der viskosen Magnetisierung keine einheitlichen Ergebnisse. Das beobachtete komplexe Verhalten - Abweichungen vom logarithmischen Zeitverhalten bei der VIM und VRM - wurde als eine Überlagerung von thermischer und diffusiver Nachwirkung zu erklären versucht. Die Analyse der VIM(T)-Kurven ergibt, daß eine weitreichende Diffusion von Gitterfehlern den zeitlichen Verlauf der Magnetisierung beeinflusst.

Weiter wurde versucht, aus den Messungen an Basalten auch Aussagen über die zeitliche Gesetzmäßigkeit der viskosen Magnetisierung über längere Perioden abzuleiten. Von besonderem paläomagnetischen Interesse ist vor allem der VIM-Erwerb in der letzten Polaritätsepoche des Erdmagnetfeldes (Brunhes-Epoche, 700 000 a - heute).

Da die magnetische Nachwirkung auf der thermischen Aktivierung von magnetischen Momenten oder von Gitterfehlern beruht, kann man Magnetisierungsprozesse mit großer Relaxationszeit durch eine geeignete Erhöhung der Meßtemperatur innerhalb eines vergleichsweise kurzen Meßintervalls aktivieren. Es wurde versucht, diese Methode bei fünf Basaltproben anzuwenden.

Die beobachtete nicht-logarithmische Zeitabhängigkeit der VIM und VRM bis 175°C läßt sich nicht durch die Relaxation von Einbereichsteilchen erklären.

Um vergleichbare Verhältnisse zu den Meßbedingungen der synthetischen Proben herzustellen (kürzere Aufheizzeit der Proben auf die Meßtemperatur), wurden die Messungen nach einer mechanischen Aufbereitung der Proben und einer anschließenden magnetischen Trennung der ferrimagnetischen Partikel (Titanomagnetite in unterschiedlichem Oxidationszustand) wiederholt.

Dabei wurden Abweichungen (bis zu 50%) der derart bestimmten, mittleren Viskositätskoeffizienten von den am kompakten Gestein gemessenen Werten gefunden. Zusätzlich wurde die Abhängigkeit der Viskositätskoeffizienten vom hydrostatischen Druck untersucht. Während der Messung der Viskositätskoeffizienten $S_a(T)$ und $S_q(T)$ als Funktion der Temperatur,

wirken auf die Titanomagnetitkörner in der ursprünglichen kompakten Gesteinsmatrix, erhebliche hydrostatische Druckspannungen. Der Grund hierfür liegt bei den unterschiedlichen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von basaltischer Matrix und Titanomagnetiten. Die an den separierten Pulverproben gemessene Druckabhängigkeit (bis $p = 10$ MPa) reicht jedoch nicht aus, um die Differenz beider Meßreihen zu erklären. Daraus wird gefolgert, daß die magnetische Viskosität der Titanomagnetite sehr stark von der inneren Struktur der Teilchen abhängt. Unter der inneren Struktur ist hier die Art und Konzentration von Gitterstörungen, sowie die Verteilung von inneren Spannungen in den Teilchen gemeint. Unterschiede der inneren Struktur zwischen den synthetischen Proben und den natürlichen Titanomagnetiten sind die Ursache für unterschiedliches Verhalten der viskosen Magnetisierung.

Basierend auf der Verteilung der Aktivierungsenergien, zeigt eine theoretische Abschätzung, daß bei den Basaltproben die Viskositätskoeffizienten im Lauf der Zeit zunehmen und nach entsprechender Zeit über dem, im Labor in den ersten 1000 sec, registrierten Wert liegen. Durch eine Zuordnung zwischen der Meßtemperatur und den Relaxationszeiten bzw. Aktivierungsenergien, die während der Messung auftreten, ist es im Prinzip möglich, die Zunahme der Viskositätskoeffizienten für den geowissenschaftlich interessierenden Zeitraum von 700 000 a, genauer anzugeben. Tatsächlich konnte dieses Verfahren jedoch nur ansatzweise durchgeführt werden, weil eine Reihe von zur Berechnung notwendiger Materialkonstanten der Titanomagnetite nicht bekannt sind.

Vergleiche zwischen der natürlichen remanenten Magnetisierung NRM und der viskosen Magnetisierung VIM weisen auf einen hohen viskosen Anteil der VIM in der Magnetisierung der Ozeanbasalte hin. Eine Abhängigkeit der viskosen Magnetisierungskomponente vom Oxidationsgrad α der Titanomagnetite ist bei der geringen Zahl der untersuchten Proben nicht festzustellen. Ein abschließende Beurteilung, inwieweit die Amplitudenvariation der marinen Magnetfeld-

anomalien von Unterschieden der viskosen Magnetisierung herrührt, ist nicht möglich, da die magnetischen und mineralogischen Eigenschaften einzelner Proben aus ein und derselben Bohrung bereits sehr unterschiedlich sind. Zur Beantwortung dieser Frage müßte eine sehr große Probenanzahl vermessen werden, um dann statistisch signifikante Aussagen zu bekommen.

Eine genauere Interpretation der Ursachen sowie der Zeitabhängigkeit der viskosen Magnetisierung scheitert an der gegenwärtigen unvollständigen Kenntnis von der "inneren Struktur" der Titanomagnetite und ihrer Auswirkungen auf die Magnetisierungsvorgänge.

Literaturverzeichnis

- Akimoto, S.T., Y. Katsura, M. Yoshida: Magnetic properties of TiFe_2O_4 - Fe_3O_4 system and their change with oxidation, J. Geomagn. Geoelectr. 9, 165 - 178, 1957.
- Appel, E.: Untersuchung der Bereichsstrukturen von synthetischen, reinen und Aluminium enthaltenden Titanomagnetiten, Dipl.-Arbeit Teil II, Inst. Allg. Angew. Geophys. Univ. München, 1980.
- Appel, E.: Anomale Ausbildung der Bereichsstrukturen Ti-reicher Titanomagnetite aufgrund innerer Spannungen, Diss.Nat.Fak., Univ. München, 1983.
- Appel, E., A. Moll: Synthese von reinen und Aluminium- sowie Magnesium-dotierten Titanomagnetiten und Messungen charakteristischer Eigenschaften an diesem Material, Dipl.-Arbeit, Teil I, Inst. Allg. Angew. Geophys. Univ. München, 1980.
- Avchyan, G.M., S. Faustov: On the stability of viscous magnetization in variable magnetic fields, Izv. Earth Phys., 5, 96 - 104, 1966.
- Aver'yanov, V.S.: Theory of the thermally activated magnetic viscosity in multidomain particles of a ferro magnetic substance I, Izv. Earth Phys., 8, 74 -82, 1967,a.
- Aver'yanov, V.S.: A contribution to the theory of the thermally activated magnetic viscosity of multidomain particles of ferro magnetic materials II, Izv. Earth Phys., 9, 45 - 50, 1967,b.
- Banerjee, S.K., W. O'Reilly, T.C. Gibb, N.N. Greenwood: The behavior of ferri-ions in iron-titanium spinels, J. Phys. Chem. Solids, 28, 1323 - 1335, 1967.
- Barbier, J.-C.: Le trainage magnétique de fluctuation, Thesis, Univ. of Grenoble, France, 1953.
- Barbier, J.-C.: Le trainage magnétique de fluctuation, Ann. phys., 9, 84 - 140, 1954.

- Becker, K., M.G. Langseth, R.P. von Herzen: Deep crustal geothermal measurements, Hole 504B, Deep Sea Drilling Project, Leg 69-70, In L.N. Stout and M.D. Bailey: Init. Rep. Deep Sea Drill. Proj., 69, 223 - 235, 1983.
- Bezuglaya, L.S., S.K. Maksudov, YU.P. Skovorodkin: Viscous magnetization of rocks under pressure, Izv. Earth Phys., 4, 110 - 113, 1973.
- Bleil, U.: Synthese von Mischkristallen der Titanomagnetit-Reihe und Untersuchungen ihrer für Probleme des Gesteins- und Paläomagnetismus wichtigen Kenngrößen, Diss. Nat. Fak. Univ. München, 1973.
- Bleil, U.: Die Magnetisierung der ozeanischen Kruste. Ein Beitrag zum Vine-Mathews-Modell nach Ergebnissen mariner Tiefbohrungen, Habilitationsschrift Ruhr-Universität Bochum, 1981.
- Briden, J.C.: Ancient secondary magnetization in rocks, J. Geophys. Res., 70, 5205 - 5221, 1965.
- Courvoisier, P.: Über die irreversible Nachwirkung, S.B. Bayer. Akad. d. Wiss., Math.-Naturw. Klasse, Sonderdruck, 10, 89 - 107, 1945.
- Creer, K.M., I. Ibbetson, W. Drew: Activation energy of cation migration in titanomagnetites, Geophys. J. R. astr. Soc., 19, 93 - 101, 1970,a.
- Creer, K.M., N. Petersen, J. Petherbridge: Partial self-reversal of remanent magnetization and anisotropy of viscous magnetization in basalts, Geophys. J. R. astr. Soc., 21, 471 - 483, 1970,b.
- Day, R., M.D. Fuller, V.A. Schmidt: Magnetic hysteresis properties of synthetic titanomagnetites, J. Geophys. Res., 81, 873 - 880, 1976.
- Dietrich, V.J., M.F. Carman, A. Wytenbach, E.H. McCee: Geochemistry of basalts from holes 519A, 520, 522B and 524, Deep Sea Drilling Project Leg 73 (South Atlantic), in: K.J.

- Hsü and L.J. LaBreque: Init. Rep. Deep Sea Drill. Proj., 73, 579 - 601, 1983.
- Dodson, M., E. McClelland-Brown: Magnetic blocking temperatures of single domain grains during slow cooling, J. Geophys. Res., 85, 2625 - 2637, 1980.
- Dunlop, D.J.: Theory of the magnetic viscosity of lunar and terrestrial rocks, Rev. of Geophys. and Space Phys., 11, 855 - 901, 1973.
- Dunlop, D.J.: The rock magnetism of fine particles, Phys. Earth Planet. Inter., 26, 1 - 26, 1981.
- Dunlop, D.J.: Viscous magnetization of 0.04 - 100 μm magnetites, Geophys. J. R. astr. Soc., 74, 667 - 687, 1983.
- Dunlop, D.J.: A method of determining demagnetizing factors from multidomain hysteresis, J. Geophys. Res., 89, 553 - 558, 1984.
- Dunlop, D.J., C.J. Hale: Simulation of long-term changes in the magnetic signal of the oceanic crust, Can. J. Earth Sci., 14, 716 - 744, 1977.
- Eisenach, P.: Magnetomineralogische Untersuchungen an Ozeanbasalten des DSDP, Diss. Nat. Fak. Univ. München, 1978.
- Ewing, J.A.: On time-lag in the magnetization of iron, Proc. Roy. Soc., 46, 269 - 286, 1889.
- Förster, F.: Ein Verfahren zur Messung von magnetischen Gleichfeldern und Gleichfelddifferenzen und seine Anwendung in der Metallforschung und Technik, Z. Metallkde, 46, 358 - 370, 1955.
- Gaunt, P.: Magnetic viscosity in ferromagnets. I. Phenomenological theory, Phil Mag., 34, 775 - 780, 1976.
- Gaunt, P., G.J. Roy: Magnetic viscosity in ferromagnets. II. Co_5Ce permanent magnetic particles, Phil Mag., 34, 781 - 788, 1976.

- Gaunt, P.: The frequency constant for thermal activation of a ferromagnetic domain wall, *J. Appl. Phys.*, 48, 3470 - 3474, 1977.
- Geiß, E.: Bestimmung der altersabhängigen Amplitudenvariation der ozeanischen Magnetfeld-Anomalien und deren Zusammenhang mit der Magnetisierung der marinen Kruste, Dipl.-Arbeit Inst. Allg. Angew. Geophys. Univ. München, 1983.
- Hodych, J.P.: Magnetostrictive control of coercive force in multidomain magnetite, *Nature*, 298, 542 - 544, 1982, a.
- Hodych, J.P.: Magnetic hysteresis as function of low temperature for deep-sea basalts, containing large titanomagnetite grains - influence of domain state and controls on coercivity, *Can. J. Earth Sci.*, 19, 144 - 152, 1982, b.
- Höhne, R., K. Melzer, H. Hochschild, G. Libor, R. Krause: Magnetic after-effect in titanium-doped magnetite, *Phys. Stat. Sol. (A)*, 27, 117 - 120, 1975.
- Hohler, B., H. Kronmüller: Magnetic aftereffects in ferromagnetic materials, *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 19, 267 - 274, 1980.
- Housden, J., P. Tucker, W. O'Reilly: A magneto-mineralogical study of basalt samples from Holes 519A, 522B and 524, Leg 73 of the Deep Sea Drilling Project, in: K.J. Hsü and L.J. LaBreque: Init. Rep. Deep Sea Drill. Proj., 73, 687 - 698, 1983.
- Irving, E., W.A. Robertson, F. Aumento: The mid-atlantic ridge near 45° N. VI remanent intensity, susceptibility and iron content of dredged samples, *Can. J. Earth Sci.*, 7, 226 - 238, 1970.
- Ivanov, V.A., V.J. Belokon: The magnetic diffusive aftereffect in rocks, *Izv. Earth Phys.*, 11, 100 - 102, 1976.

- Johnson, H.P., J.M. Hall: A detailed rock magnetic and opaque mineralogy study of the basalts from the NAZCA plate, *Geophys. J. R. astr. Soc.*, 52, 45 - 64, 1978.
- Kittel, C.: Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles, *Phys. Rev.*, 70, 965 - 971, 1946.
- Kittel, C.: Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenburg Verlag München Wien, 5. Aufl., 640p, 1980.
- Kneller, E.: Ferromagnetismus, Springer Berlin, 792p, 1962.
- Knowles, J.E.: Magnetic after-effects in ferrites substituted with titanium and tin, *Phillips Res. Repts.*, 29, 93 - 118, 1974.
- Kronmüller, H.: Nachwirkung in Ferromagnetika, Springer Tracts in Natural Philosophy, 12, edited by B.W. Coleman, 329p, 1968.
- Kronmüller, H., R. Schutzenauer, F. Walz: Magnetic aftereffect in magnetite, *Phys. Stat. Sol. (A)*, 24, 487 - 494, 1974.
- Lilley, B.A.: Energies and widths of domain boundaries in ferromagnetics, *Phil Mag.*, 41, 792 - 803, 1950.
- Lowrie, W.: Viscous remanent magnetization in oceanic basalts, *Nature*, 243, 27 - 30, 1973.
- Lowrie, W., R. Løvlie, N.W. Opdyke: Magnetic properties of Deep Sea Drilling Project basalts from the North Pacific Ocean, *J. Geophys. Res.*, 78, 7647 - 7660, 1973.
- Lowrie, W., D.V. Kent: Viscous remanent magnetization in basalt samples, in: S.R. Hart and R.S. Yeats: *Init. Rep. Deep Sea Drill. Proj.*, 34, 479 - 484, 1976.
- Lowrie, W., D.V. Kent: Characteristics of VRM in oceanic basalts, *J. Geophys.*, 44, 297 - 315, 1978.
- Markert, H., F. Heller: Determination of palaeointensities of the geomagnetic field from anhysteretic remanent magnetization measurements, *Phys. Stat. Sol. (A)*, 14, 47 - 50, 1972.

- Markert, H., F. Heller, N. Steigenberger: Parabolic field dependence of kinks occurring in the logarithmic time plots of viscous magnetization, *J. Geophys.*, 42, 47 - 58, 1976.
- Marshall, M., A. Cox: Magnetic changes in pillow basalts due to sea floor weathering, *J. Geophys. Res.*, 77, 6459 - 6469, 1972.
- McNab, T.K., R.A. Fox, A.J.F. Boyle: Some magnetic properties of magnetite (Fe_3O_4) micro crystals, *J. Appl. Phys.*, 39, 5703 - 5711, 1968.
- Moll, A.: Untersuchung der Tieftemperatur-Oxidation von synthetischen - z.T. mit Aluminium und Magnesium dotierten - Titanomagnetiten und Messung charakteristischer Eigenschaften der Oxidationsprodukte, Dipl.-Arbeit Teil II, Inst. Allg. Angew. Geophys. Univ. München, 1980.
- Moskowitz, B.M.: Theoretical grain size limits for single domain, pseudo-single-domain and multidomain behavior in titanomagnetite ($x = 0.60$) as a function of low-temperature oxidation, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 47, 285 - 293, 1980.
- Moskowitz, B.M., S.K. Banerjee: A comparison of the magnetic properties of synthetic titanomaghemites and some oceanic basalts, *J. Geophys. Res.*, 86, 11869 - 11882, 1981.
- Mrowec, S.: Defects and diffusion in solids Vol. 5, in: *Material Science Monographs*, edited by L. Laird, Elsevier Scientific Publ. Comp. Amsterdam, 466p, 1980.
- Néel, L.: Influence des fluctuations thermiques sur l'aimantations des grains ferromagnétiques très fins, *Compt. rend.*, 228, 664 - 666, 1949,a.
- Néel, L.: Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites, *Ann. Geophys.*, 5, 99 - 136, 1949,b.
- Néel, L.: Théorie du trainage magnétique des substances massives dans le domaine de Rayleigh, *J. Phys. Rad.*, 11, 49 - 61, 1950.

- Néel, L.: Le trainage magnétique, J. Phys. Rad., 12, 339 - 351, 1951.
- Néel, L.: Théorie du trainage magnétique de diffusion, J. Phys. Rad., 13, 249 - 264, 1952.
- Néel, L.: Some theoretical aspects of rock magnetism, Advan. Phys., 4, 191 - 243, 1955.
- Nicolas, J.: Etude par un nouveau moyen d'un phénomène de diffusion dans des spinelles ferrimagnétiques, J. Phys. Chem. Sol., 28, 847 - 859, 1967.
- Özdemir, Ö., S.K. Banerjee: An experimental study of magnetic viscosity in synthetic monodomain titanomagnetites: Implications for the magnetization of the ocean crust, J. Geophys. Res., 86, 11864 - 11868, 1981.
- Özdemir, Ö., W. O'Reilly: Magnetic hysteresis properties of synthetic monodomain titanomagnetites, Earth Planet. Sci. Lett., 57, 437 - 447, 1982.
- Parry, L.G.: Magnetic properties of dispersed magnetite powders, Phil. Mag., 11, 303 - 312, 1965.
- Parry, L.G.: Shape-related factors in the magnetization of immobilised magnetite particles, Phys. Earth Planet. Inter., 22, 144 - 154, 1980.
- Peach, M., J.S. Köhler: Forces exerted on dislocations and the stress fields produced by them, Phys. Rev., 80, 436 - 439, 1950.
- Peirce, J.W., C.R. Denham, B.P. Luyendyk: Palaeomagnetic results of basalt samples from DSDP Leg 26, Southern Indian Ocean, in: T.A. Davies and B.P. Luyendyk: Init. Rep. Deep Sea Drill. Proj., 26, 517 - 527, 1974.
- Petersen, N.: Calculation of diffusion coefficient and activation energy of titanium in titanomagnetite, Phys. Earth Planet. Int., 2, 175 - 178, 1970.
- Petersen, N.: Ore mineralogy of the South Atlantic Basalts (Deep

- Sea Drilling Project Leg 73), in: K.J. Hsü and J.L. LaBreque: Init. Rep. Deep Sea Drill. Proj., 73, 603 - 606, 1983.
- Petersen, N., P. Eisenach, U. Bleil: Low temperature alteration of magnetic minerals in oceanic floor basalts, Maurice Ewing Series, Hrsg. M. Talwani, C.G. Harrison, D.E. Hayes, Am. Geophys. Union, Washington D.C., 169 - 209, 1979.
- Petersen, N., W.M. Roggenthen: Rock- and palaeomagnetism of Deep Sea Drilling Project Leg 54 basalts - East Pacific Rise and Galápagos Rift, in: B.R. Rosendahl and R. Hekinian: Init. Rep. Dees Sea Drill Proj., 54, 865 - 877, 1980.
- Petersen, N., U. Bleil: Magnetische Eigenschaften der Minerale, in: Landolt-Börnstein, Physical properties of rocks, Hrsg. G. Angenheister, Springer Verlag, V1b, 308 - 432; 1982.
- Pfrennger, E.: Untersuchungen über die thermische magnetische Nachwirkung, Diss. Nat. Fak. Univ. München, 1966.
- Phillips, J.H., J.C. Woolley, R. Street: The influence of temperature on magnetic viscosity, Proc. Phys. Soc., B68, 345 - 352, 1952.
- Plessard, C.: Modification des propriétés magnétique, en particulier du trainage après réchauffement d'une roche préalablement stabilisées thermiquement, C.R. Acad. Sci. Paris, 273, 97 - 100, 1971.
- Plessard, C., M. Prévot: Magnetic viscosity of submarine basalts, Deep Sea Drilling Project Leg 37, in: F. Aumento and W. Melson: Init Rep. Deep Sea Drill. Proj., 37, 503 - 506, 1977.
- Preisach, F.: Über die magnetische Nachwirkung, Z. Phys., 94, 277 - 302, 1935.
- Preisinger, A.: Realbau von Spinellen, Fortschr. Miner., 61, 153 - 167, 1983.
- Prévot, M.: Some aspects of magnetic viscosity in subareal and submarine volcanic rocks, Geophys. J. R. astr. Soc., 66, 169 - 192, 1981.

- Prévo, M., A. Lecaille, E. Mankinen: Magnetic effects of magnetization of oceanic crust, *J. Geophys. Res.*, 86, 4009 - 4020, 1981.
- Pullaiah, G., E. Irving, K.L. Buchan, D.J. Dunlop: Magnetization changes caused by burial and uplift, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 28, 133 - 143, 1975.
- Readman, P.W., W. O'Reilly: Magnetic properties of oxidized (cation-deficient) titanomagnetites ($\text{Fe, Ti, } \square \text{ }_3\text{O}_4$), *J. Geomagn. Geoelectr.*, 24, 69 - 90, 1972.
- Richards, J.C.W., J.B. O'Donovan, Z. Hauptman, W. O'Reilly, K.M. Creer:
A magnetic study of titanomagnetite substituted by magnesium and aluminium, *Phys. Earth Planet. Int.*, 7, 437 - 444, 1973.
- Richter, G.: Über die magnetische Nachwirkung an Carbyonleisen, *Ann. Phys.*, 29, 605 - 635, 1937.
- Rieder, G.: Eigenspannungen in unendlich geschichteten und elastisch anisotropen Medien, insbesondere in Weiss'schen Bezirken und geschichteten Platten, *Abhlg. Braunschweigischen Wiss. Ges.*, 11, 20 - 61, 1959.
- Schmidbauer, E.: Study of cation diffusion processes in Fe-Ti spinels by means of the magnetic after-effect of magnetic susceptibility, *Bericht für die Deutsche Forschungsgemeinschaft*, nicht veröffentlicht, 1982.
- Schöck, G.: Thermodynamics and thermal activation of dislocations, in: *Dislocations in solids*, 63 - 163, edited by F.R.N. Nabarro, North-Holland Publ. Company, 1980.
- Schrader, K.J., D. Furbish: Mineralogy and geochemistry of ore minerals from basalts related to spreading centers of the Eastern Pacific with speculation of ore-forming processes, in: B.R. Rosendahl and R. Hekinian: *Init. Rep. Deep Sea Drill. Proj.*, 54, 789 - 806, 1980.
- Seeger, A., H. Kronmüller, H. Rieger: Untersuchung von Fehl-

- stellen in ferromagnetischen Kristallen mit magnetischen Verfahren, *Z. Angew. Phys.*, 18, 377 - 395, 1965.
- Skovorodkin, D.Y., L.V. Tikhonov, L.S. Bezuglaya: Investigations of viscous magnetization on monocrystals of natural magnetites, *Izv. Earth Phys.*, 5, 56 - 61, 1975.
- Skovorodkin, YU.P., L.S. Bezuglaya, V.V. Nagapetyan: Development of viscous remanent magnetization in the presence of mechanical stress, *Izv. Earth Phys.*, 7, 122 - 126, 1975.
- Smith, B.M.: Magnetic viscosity of Leg 46 basalts, in: L. Dimitriev and J. Heirtzler: *Init. Rep. Deep Sea Drill. Proj.*, 46, 369 - 370, 1980.
- Smith, B.M.: Magnetic viscosity of some doleritic basalts in relation to the interpretation of the oceanic magnetic anomalies, *Geophys. Res. Lett.*, 11, 213 - 216, 1984.
- Snoek, J.L.: Effect of small quantities of carbon and nitrogen on the elastic and plastic properties of iron, *Physica*, 8, 711 - 733, 1941.
- Soffel, H.C.: The influence of the dislocation density and inclusions on the coercive force of multidomain titanomagnetites of the composition $0,65 \cdot \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - 0,35 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ in basalts as deduced from domain structure observations, *Z. Geophys.*, 36, 113 - 124, 1970.
- Soffel, H.C.: The single domain - multidomain transition in natural intermediate titanomagnetites, *Z. Geophys.*, 37, 451 - 470, 1971.
- Soffel, H.C., E.R. Deutsch, E. Appel, P. Eisenach, N. Petersen: The domain structure of synthetic stoichiometric TM10 - TM75 and Al-, Mg-, Mn-, V-doped TM62 titanomagnetites, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 30, 336 - 346, 1982.
- Sporer, H.: On viscous remanent magnetization of synthetic multidomain titanomagnetite, *Geophys. Res. Lett.*, 11, 209 - 211, 1984.
- Stacey, F.D.: Thermal activation of ferromagnetic domain, *Proc.*

- Phys. Soc., 73, 136 - 138, 1959.
- Stacey, F.D.: The physical theory of rock magnetism, Adv. Phys., 12, 45 - 133, 1963.
- Stacey, F.D., K.E. Wise: Crystal dislocations and coercivity in fine grained magnetite, Aust. J. Phys., 202, 507 - 513, 1967.
- Stacey, F.D., S.K. Banerjee: The physical principles of rock magnetism, Elsevier Amsterdam, pp. 195, 1974.
- Stoner, E.C., E.P. Wohlfarth: A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys, Phil. Trans., A240, 599 - 644, 1948.
- Street, R., J.C. Woolley: A study of magnetic viscosity, Proc. Phys. Soc. London (A), 62, 562 - 572, 1949.
- Street, R., J.C. Woolley: A comparison of magnetic viscosity in isotropic and anisotropic high coercivity alloys, Proc. Phys. Soc. London (B), 69 1189 - 1199, 1956.
- Syono, Y.: Magnetocrystalline anisotropy and magnetostriction of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$ series with special application to rock magnetism, Jap. J. Geophys., 4, 71 - 143, 1965.
- Testarmata, M.M., W.A. Gose: The susceptibility and time-dependent magnetization of basalts from Deep Sea Drilling Project Hole 534A, Blake Plateau, in: R.E. Sheridan and F.M. Gradstein: Init. Rep. Deep Sea Drill Proj., 76, 699 - 703, 1984.
- Tivey, M., H.P. Johnson: Characterization of viscous remanent magnetization in single- und multi-domain magnetite grains, Geophys. Res. Lett., 8, 217 - 220, 1981.
- Tivey, M., H.P. Johnson: The characterization of viscous remanent magnetization in large and small magnetite particles, J. Geophys. Res., 89, 543 - 552, 1984.
- Tobusch, H.: Über elastische und magnetische Nachwirkung (Hysterese), Ann. d. Physik, 26, 439 - 482, 1908.
- Träuble, H.: Magnetisierungskurve und magnetische Hysterese ferromagnetischer Einkristalle, Stuttgart, TH Naturwiss.

- Diss., aus: A. Seeger: Moderne Probleme der Metallphysik II, 157 - 475, 1966.
- Tropin, Y.D., A.Y. Vlasov: Some aspects of the theory of magnetic viscosity in rocks, *Izv. Earth Phys.*, 5, 74 - 84, 1966.
- Tropin, Y.D., M. Belous: Physical mechanism of magnetic viscosity in multidomain rock grains, *Izv. Earth Phys.*, 7, 85 - 87, 1970.
- Walton, D.: Time-temperature relations in the magnetization of assemblies of single domain grains, *Nature*, 286, 245 - 247, 1980.
- Walton, D.: Viscous magnetization, *Nature*, 305, 616 - 619, 1983.
- Walz, F., V.A.M. Barbers, S. Chikazumi, H. Kronmüller, M.O. Rigo: Magnetic after-effects in single- and polycrystalline magnetite, *Phys. Stat. Sol (B)*, 110, 471 - 478, 1982.
- Wayman, M.L., M.E. Evans: Oxide microstructure and magnetic properties of Leg 37 basalts, *Can. J. Earth Sci.*, 14, 656 - 663, 1977.
- Weertman, J., J.R. Weertman: Moving dislocations in: Dislocations in solids, 1 - 59, edited by F.R.N. Nabarro, North-Holland Publ. Company, 1980.

Zusammenstellung mehrfach verwendeter Abkürzungen

a_o	Gitterkonstante
$\vec{b}$	Burgers'Vektor
c	Dispersionsgrad
$\overrightarrow{CARM}$	Charakteristische Remanenz
δ_B	Blochwanddicke
D	Diffusionskoeffizient
DZS	Desaccomodated Zero State (Desakkomodierter Nullzustand)
$\mathcal{E}$	Optisch ermittelte Erzkonzentration
E	Aktivierungsenergie
$\emptyset$	Teilchendurchmesser
$\emptyset_z$	Wechselwirkungspotential zwischen Gitterfehler und spontaner Magnetisierung entlang der z-Achse
$f(E)dE$	Zahl der metastabilen magnetischen Momente mit einer Aktivierungsenergie zwischen E und $E + dE$
$f(\tau)d\tau$	Zahl der metastabilen magnetischen Momente mit einer Relaxationszeit zwischen τ und $\tau + d\tau$
G	Schermodul
$\vec{H}$	Magnetfeld
H_c	Koerzitivkraft
$\vec{H}_e$	Erdmagnetfeld
$\vec{H}_e$	Äußeres Magnetfeld beim Schaltversuch
H_{cr}	Koerzitivremanenz
$\vec{H}_{max}$	Spitzenfeldstärke während der Wechselfeld-Entmagnetisierung
$\vec{I}$	Magnetisierung
$\Delta I_{a,d}$	Pauschale Magnetisierungsänderung im Registrierzeitraum $t_{a,d}$
I_{rs}	Sättigungsremanenz
I_s	Sättigungsmagnetisierung
χ	Suszeptibilität
χ_i	irreversible Suszeptibilität

χ_r	Reversible Suszeptibilität
χ_s	Scheinbare Suszeptibilität
χ_t	Totale Suszeptibilität
χ_w	Wahre, innere Suszeptibilität
k	Boltzmann'sche Konstante
K	Kompressionsmodul
K_a	Kristallanisotropie
$\lambda_{100}, \lambda_{111}$	Magnetostruktionskonstante
μ	Poisson'sche Zahl der Querkontraktion
μ_0	Magnetische Induktionskonstante
m	Masse
MDF	Mean Destructive Field
ν	Sprungfrequenz
N	Entmagnetisierungsfaktor
$\overrightarrow{NRM}$	Natürliche Remanente Magnetisierung
$\vec{p}$	Druck
σ	Spezifische Sättigungsmagnetisierung
σ_r	Radiale Spannung
S	Viskositätskoeffizient (allgemein)
S_a	Viskositätskoeffizient bei der Zunahme der viskosen induzierten Magnetisierung während t_a
$S_{a,d}^{diff}(t)$	Differentieller Viskositätskoeffizient zum Zeitpunkt t
$S_{a,d}^m$	Mittlerer Viskositätskoeffizient S_a, S_d während des Registrierintervalls
S_d	Viskositätskoeffizient bei der Abnahme der viskosen remanenten Magnetisierung während t_d
S_v	Nachwirkungskonstante
S_v^a	Nachwirkungskonstante aus $S_v^a = S_a / \chi_i$
S_v^d	Nachwirkungskonstante aus $S_v^d = S_d / \chi_i$
τ	Relaxationszeit
τ_0	Präexponentieller Faktor in der Arrhenius-Gleichung
t	Zeit
T	Temperatur
T_c	Curietemperatur

t_a	Zeitspanne für die Zunahme der viskosen induzierten Magnetisierung
t_d	Zeitspanne für die Abnahme der viskosen remanenten Magnetisierung
t_i	Wartezeit beim Schaltversuch
t_k	Kink-Zeit
$\frac{t_k}{TRM}$	Thermoremanente Magnetisierung
V	Volumen
v	Aktivierungsvolumen
VIM	Viskose Induzierte Magnetisierung
VIM ^e	Viskose Induzierte Magnetisierung im Erdmagnetfeld H^e zwischen 1 sec und $0,7 \cdot 10^6$ a
VM	Viskose Magnetisierung (allgemein)
VRM	Viskose Remanente Magnetisierung
x	Titangehalt der Titanomagnetite $Fe_{3-x}Ti_xO_4$
y	Dotierungsgrad der Titanomagnetite mit Aluminium $Fe_{3-x-y}Ti_xAl_yO_4$
z	Dotierungsgrad der Titanomagnetite mit Magnesium $Fe_{3-x-z}Ti_xMg_zO_4$
z	Oxidationsgrad der Titanomagnetite
ZS	Zero State (Nullzustand)

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. N. Petersen für die Anregung und Betreuung dieser Arbeit. Die Arbeit wurde durch seine freundliche Hilfsbereitschaft und sein kritisches Interesse gefördert.

Herrn Prof. Dr. H.C. Soffel danke ich für Anregungen und kritische Diskussionen, die für ein Verständnis vieler Fragen und Zusammenhänge hilfreich waren.

Für zahlreiche Hinweise zur Diffusionsnachwirkung bin ich Herrn Dr. E. Schmidbauer dankbar. Herrn Prof. Dr. K. Stierstadt von der Sektion für Physik der Universität München gilt mein Dank für wertvolle Ratschläge zur thermischen Nachwirkung.

Herrn Dr. E. Appel und den Kollegen der Gruppe "Gesteins- und Paläomagnetismus" möchte ich für den regen Gedankenaustausch und die vielfältige Hilfe danken.

Herrn Dr. Valy vom Institut für Mineralogie der Technischen Universität München danke ich für die Anfertigung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Bei den Mitarbeitern der Institutswerkstatt bedanke ich mich für die Anfertigung zahlreicher Hilfsmittel zur Durchführung der Messungen.

Diese Arbeit wurde mit finanziellen Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Lebenslauf

Am 30. März 1956 wurde ich als Sohn von Baptist und Johanna Sporer, geb. Heber, in Kirchenthumbach geboren.

1962 - 1966 Besuch der Volksschule Kirchenthumbach

1966 - 1975 Besuch des Gymnasiums in Eschenbach
(Abitur 1975)

1975 - 1982 Studium der Geophysik an der Universität München
1977 Vordiplom
1982 Diplom in Geophysik.

Von September 1982 bis Januar 1985 war ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter von Herrn Prof. Dr. N. Petersen am Institut für Allgemeine und Angewandte Geophysik der Universität München tätig. Seit Februar 1985 bin ich bei der Fa. Siemens AG, München beschäftigt.

